

УДК 541.128

ГЕТЕРСПОЛИКИСЛОТЫ В КАТАЛИЗЕ

Кожевников И. В., Матвеев К. И.

Рассмотрено применение гетерополикислот (ГПК) в качестве катализаторов реакций окисления и реакций кислотного типа, а также некоторые физико-химические свойства ГПК, существенные для понимания механизма их катализитического действия. Обсужден механизм каталитических реакций в присутствии ГПК.

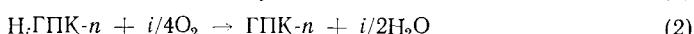
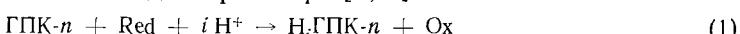
Библиография — 182 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1875
II. Некоторые физико-химические свойства гетерополикислот	1876
III. Гетерополикислоты как катализаторы жидкофазного окисления	1884
IV. Гетерополикислоты как катализаторы гомогенных реакций кислотного типа	1889
V. Применение гетерополикислот в гетерогенном катализе	1891

I. ВВЕДЕНИЕ

Применение гетерополикислот (ГПК) в качестве катализаторов можно считать новой областью в катализе. Систематическое исследование этой области началось около десяти лет назад, хотя отдельные (и не-редко успешные) попытки использования ГПК в гомо- и гетерогенных катализитических реакциях делались и раньше. Широкое исследование гомогенных систем на основе ГПК началось после установления способности фосфорномолибдованадиевых кислот состава $H_{3+n}PMo_{12-n}^{VI}V_nO_{40}$ (ГПК-*n*, где *n*=2—8) и их солей к обратимым окислительно-восстановительным превращениям в водном растворе [1, 2]



Здесь Red и Ox — *i*-электронный восстановитель (субстрат или восстановленная форма сокатализатора) и его окисленная форма соответственно $H_iGPK-n = H_i[H_{3+n}PMo_{12-n}^{VI}V_{n-i}^{V}V_i^{IV}O_{40}]$ — гетерополисинь, восстановленная форма ГПК-*n* (*i*≤*n*). Обратимость окислительно-восстановительных свойств позволила осуществить многочисленные процессы окисления с использованием растворов ГПК-*n* в качестве катализатора и O_2 в качестве окислителя [2].

Гетерополикислоты обладают уникальным набором ценных для катализа свойств. Они представляют собой полиядерные комплексы Mo^{VI} , W^{VI} и V^{V} , которые могут также включать многие другие элементы в качестве центральных атомов или лигандов. ГПК являются многоэлектронными окислителями и одновременно сильными бренстедовскими кислотами. Окислительно-восстановительные и кислотные свойства ГПК можно менять в достаточно широких пределах путем изменения состава ГПК. Многие ГПК хорошо растворимы и устойчивы в воде и кислородсодержащих органических растворителях. Вместе с тем они обладают высокой термической стабильностью в твердом состоянии. Это обеспечивает возможность применения ГПК в качестве гомо- и гетерогенных катализаторов реакций окисления и реакций кислотного типа, а также как бифункциональных катализаторов.

Среди различных ГПК наибольшее значение для катализа имеют кислоты и их соли, относящиеся к насыщенному 12-му ряду. Они содержат гетерополианионы (ГПА) состава $X^xM_{12}^{VI}O_{40}^{x-8}$ или $X^xM_{12-n}^{VI}V_n^{V}O_{40}^{x-8-n}$, где

X — центральный атом (Si^{IV} , Ge^{IV} , P^{V} , As^{V} и т. д.), x — степень окисления, M — ион металла (Mo^{VI} , W^{VI}). Представители 12-го ряда отличаются высокой устойчивостью, их свойства изучены более детально. В данном обзоре под ГПК подразумеваются производные 12-го ряда, если не указано другое; в формулах ГПК атомы H и O могут быть опущены для краткости.

До недавнего времени количество работ, непосредственно посвященных каталитическим свойствам ГПК, составляло менее 1% от общего числа исследований ГПК [3]. В последние годы удельный вес таких работ значительно возрос как в СССР [2, 4], так и за рубежом [5].

Это произошло благодаря синтезу большого числа новых ГПК и накоплению обширной информации об их свойствах. Основной вклад в развитие химии ГПК внесли исследования школ Спицына и Алимарина в СССР, Суше — во Франции и Поупа — в США.

В настоящем обзоре рассмотрены результаты исследований гомо- и гетерогенных каталитических систем на основе ГПК, выполненных главным образом за последние 10 лет. Рассмотрены также физико-химические свойства ГПК (в основном в растворах), необходимые для понимания механизма их каталитического действия. Ранее опубликовано несколько кратких обзоров, посвященных каталитическим свойствам ГПК в гомогенных [1, 2, 6] и гетерогенных [7] реакциях¹. Синтез, свойства и другие применения ГПК различных рядов рассмотрены в обзорах [8—14] и монографиях [15, 16], применение ГПК в химическом анализе — в работах [17, 18]. Следует заметить, что в ряде кинетических аналитических методов также используются каталитические свойства ГПК (анализ на P [19] и As [20]).

Рис. 1. Структура Кеггина ГПК 12-го ряда [9]

Молекулы ГПК 12-го ряда вида $\text{H}_{8-x}\text{X}^x\text{M}_{12}^{\text{VI}}\text{O}_{40}$ и $\text{H}_{8-x+n}\text{X}^x\text{M}_{12-n}^{\text{VI}}\text{V}_n^{\text{V}}\text{O}_{40}$ имеют структуру Кеггина с симметрией T_d (рис. 1), которая надежно установлена в результате многочисленных рентгеноструктурных исследований кристаллогидратов ГПК [8—10, 21—23]. Эта структура включает центральный тетраэдр XO_4 , окруженный 12 октаэдрами MO_6 , имеющими общие ребра и вершины (атомы O). Часто полагают, что октаэдры MO_6 представляют собой единый полидентатный лиганд [9], однако наличие равновесий деструктивной диссоциации ГПА в растворах (см. ниже) показывает, что такая точка зрения не вполне оправдана. Радиус молекулы ГПК составляет $\sim 6 \text{ \AA}$ [9]. Поскольку ионный радиус O^{2-} значительно превышает радиусы M^{VI} и X^* , состояние атомов O в ГПК близко к плотноупакованному [10]. В молекуле ГПК имеются следующие типы химических связей: 12 квазилинейных и 12 угловых связей $\text{M}-\text{O}-\text{M}$, четыре связи $\text{X}-\text{O}-\text{M}$ с мостиковыми атомами O и 12 связей $\text{M}=\text{O}$ с концевыми атомами O . В этих связях координационное число атома кислорода равно 2, 2, 4 и 1 соответственно. Таким образом, в ГПК содержатся основные элементы структуры окислов Mo , W и V . Кристаллизуются ГПК в виде гидратов, содержащих переменное количество молекул кристаллизационной воды (до 30 и более).

II. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОПОЛИКСЛОП

1. Молекулярная структура ГПК 12-го ряда

Молекулы ГПК 12-го ряда вида $\text{H}_{8-x}\text{X}^x\text{M}_{12}^{\text{VI}}\text{O}_{40}$ и $\text{H}_{8-x+n}\text{X}^x\text{M}_{12-n}^{\text{VI}}\text{V}_n^{\text{V}}\text{O}_{40}$ имеют структуру Кеггина с симметрией T_d (рис. 1), которая надежно установлена в результате многочисленных рентгеноструктурных исследований кристаллогидратов ГПК [8—10, 21—23]. Эта структура включает центральный тетраэдр XO_4 , окруженный 12 октаэдрами MO_6 , имеющими общие ребра и вершины (атомы O). Часто полагают, что октаэдры MO_6 представляют собой единый полидентатный лиганд [9], однако наличие равновесий деструктивной диссоциации ГПА в растворах (см. ниже) показывает, что такая точка зрения не вполне оправдана. Радиус молекулы ГПК составляет $\sim 6 \text{ \AA}$ [9]. Поскольку ионный радиус O^{2-} значительно превышает радиусы M^{VI} и X^* , состояние атомов O в ГПК близко к плотноупакованному [10]. В молекуле ГПК имеются следующие типы химических связей: 12 квазилинейных и 12 угловых связей $\text{M}-\text{O}-\text{M}$, четыре связи $\text{X}-\text{O}-\text{M}$ с мостиковыми атомами O и 12 связей $\text{M}=\text{O}$ с концевыми атомами O . В этих связях координационное число атома кислорода равно 2, 2, 4 и 1 соответственно. Таким образом, в ГПК содержатся основные элементы структуры окислов Mo , W и V . Кристаллизуются ГПК в виде гидратов, содержащих переменное количество молекул кристаллизационной воды (до 30 и более).

¹ См. также обзор Otake M. J. Synth. Org. Chem. Japan, 1981, v. 39, p. 385.

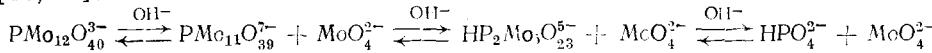
2. Состояние ГПК в растворе. Кинетика и механизм замещения лигандов

Структура Кеггина сохраняется в концентрированных растворах ГПК, но в разбавленных растворах ($<10^{-2} M$) следует учитывать деструктивную диссоциацию с отщеплением лигандов. Сохранение структуры Кеггина в концентрированных растворах доказано рентгеноструктурным анализом [24—26] и совпадением ИК- и КР-спектров кристаллов и водных и неводных растворов ГПК [27—31]. На это же указывают спектры ЯМР ^{17}O [32—34] и результаты других физических методов [35].

Благодаря симметричности аниона и большому его размеру при низкой поверхностной плотности отрицательного заряда ГПК и многие их соли в растворе часто полностью диссоциированы, а ГПА слабо сольватированы и являются слабо комплексирующими лигандами. Последнее не относится к дефектным ГПА, например $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$, в которых вакансия в структуре Кеггина обладает большой координирующей способностью [9, 36, 37]. Указанное свойство дефектных ГПК широко используется для получения ГПК с различными ионами металлов в координационной сфере, например соединений с полинионами общей формулы $X\text{ZW}_{11}\text{O}_{39}^{m-}$, где $X=\text{Si}^{\text{IV}}, \text{Ge}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}$; $Z=\text{Co}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{III}}, \text{Ni}^{\text{II}}$ и т. д. [10].

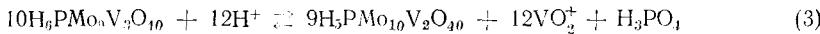
Состояние ГПК в растворе определяется набором малоизученных равновесий диссоциации, диспропорционирования и т. д. и зависит от кислотности среды, состава и концентрации ГПК и природы растворителя. Область существования определена для сравнительно небольшого числа ГПК. Время установления равновесий в растворах ГПК колеблется от долей секунды до нескольких месяцев [38].

Стабильность ГПА в отношении гидролиза в водных растворах падает в ряду $\text{W}^{\text{VI}}>\text{Mo}^{\text{VI}}>\text{V}^{\text{V}}$ [10]. В зависимости от X устойчивость ГПА- Mo^{VI} убывает в следующем порядке: $\text{Si}^{\text{IV}}>\text{Ti}^{\text{IV}}, \text{Zr}^{\text{IV}}>\text{Ge}^{\text{IV}}>\text{P}^{\text{V}}>\text{As}^{\text{V}}$ [10]. 12-Молибдофосфаты существуют в кислом водном растворе при $\text{pH}\leq 1,5$ [16]; с увеличением pH они подвергаются щелочному гидролизу, который в разбавленных растворах ($\leq 10^{-3} M$) идет по схеме [10, 16]:

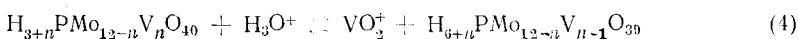


В концентрированных растворах ($\sim 10^{-1} M$) гидролиз идет через образование димерного 9-молибдофосфата $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ в качестве интермедиата [10, 16]. В системе $\text{H}^+—\text{MoO}_4^{2-}—\text{HPO}_4^{2-}$ при $\text{pH } 1,5—6,0$ преобладают полинионы с соотношением $\text{P} : \text{Mo}$, равным 1 : 9, 2 : 18 и 2 : 5; в [39] определены их константы устойчивости. В сильноакислых средах ($\text{pH}<1,5$) происходит кислотный гидролиз ГПА с образованием дефектных полинионов и оксикатионов Mo^{VI} [10].

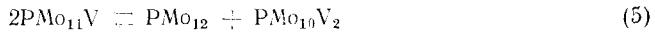
Устойчивость ГПК повышается в органических средах [10, 12]. Методом измерения электропроводности установлено, что такие кислоты, как PMo_{12} , PW_{12} , SiMo_{12} , SiW_{12} , PMo_{11}V , PW_{11}V , устойчивы к сольволизу в этаноле, ацетоне и HOAc вплоть до концентрации $10^{-6}—10^{-5} M$ [40, 41]. Введение V^{V} в молибденовые ГПК повышает их устойчивость к гидролизу [42, 43]. Стабильность $\text{H}_{3+n}\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}$ (ГПК- n) в водных растворах падает с ростом n в ряду: ГПК-1>ГПК-2>ГПК-3 [42]. Хотя ГПК- n с $n>3$ не выделены в виде индивидуальных соединений [23, 44], но их соли известны [38, 45, 46]. Наиболее устойчивая ГПК-1 начинает гидролизоваться лишь в $0,8 M$ HCl [38]. Кислоты ГПК- n с $n>1$ при увеличении $[\text{H}^+]$ превращаются в ГПК- n с меньшим значением n [43]; например, для $n=3$ протекает реакция:



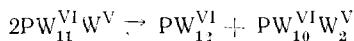
Вероятно, первым этапом превращения ГПК- n является реакция деструктивной диссоциации:



При рН 1–3 кислоты ГПК-*n* диспропорционируют [43, 47]:



Константа равновесия (5) равна $5,5 \cdot 10^{-2}$ при рН 2 [43]. Реакция диспропорционирования PW_{11}V имеет второй порядок по PW_{11}V ; скорость реакции растет с увеличением рН и ионной силы μ (константы скорости равны 0,69 и $22,4 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ при 25°C , $\mu=3$ и рН 3,9 и 4,9 соответственно) [48]. Гетерополисини также подвергаются диспропорционированию [49, 50] по схеме:



Такие реакции протекают очень легко; вероятно, они идут путем переноса электрона.

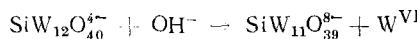
12-Полианионы PMo_6V_6 и $\text{PMo}_2\text{V}_{10}$ устойчивы в умеренно кислых растворах (рН 2,5–5,5) [38].

С применением изотопов ^{99}Mo , ^{185}W [51, 52] и ^{17}O [34] установлен обмен лигандов в ГПК с раствором. Обмен ^{99}Mo между PMo_{12} ($0,01 \text{ M}$) и $\text{Na}_2^{99}\text{MoO}_4$ ($0,1 \text{ M}$) в водном растворе при 20°C и рН 1,2 проходит на 100% за 15 мин [51]. Обмена центрального атома не происходит. По данным ЯМР ^{17}O , атомы кислорода связей $\text{M}=\text{O}$, $\text{M}—\text{O}—\text{M}$ и $\text{X}—\text{O}—\text{M}$ в ГПК сильно различаются по химическому сдвигу, скорости обмена с растворителем и степени протонизации [32–34]. Скорость обмена ^{17}O в ГПК-*n* ($n=0, 1, 2$) уменьшается на порядок при введении каждого последующего атома V^{IV} в молекулу ГПК. Предполагается, что обмен кислорода протекает через диссоциацию типа (4) и обмен лигандов с растворителем.

Изучены кинетика и механизм замещения лигандов в ГПА [53–56]. Реакция

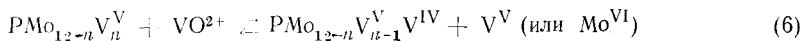


в водном растворе идет в соответствии с кинетическим уравнением $\omega = k[\text{SiW}_{12}][\text{OH}^-]$, где $k=2,8 \cdot 10^6 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ при 25°C . Процесс протекает по диссоциативному механизму с лимитирующей стадией:



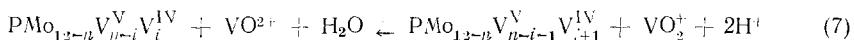
Далее происходит быстрое внедрение V^{IV} в образовавшуюся вакансию [53, 54]. Аналогично $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ взаимодействует с Co^{2+} , образуя $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{6+}$ [55]. В реакции VO^{2+} с $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ диссоциативный маршрут конкурирует с ассоциативным, который включает образование комплекса $[(\text{ГПА}) \cdot \text{VO}^{2+}]$ [54].

Скорость реакции ГПА-*n* ($n=0–6$) с VO^{2+}



при рН 2,2–3,0 описывается кинетическим уравнением $\omega = k[\text{ГПА-}n] \cdot [\text{VO}^{2+}]/[\text{H}^+]$, где $1 < n < 2$ [56]. Зафиксировано образование промежуточного комплекса $[(\text{ГПА-}n) \cdot \text{VO}^{2+}]$. Реакционная способность ГПА-*n* в реакции (6) изменяется в ряду: ГПА-0 > ГПА-1 > ГПА-2 < ГПА-3 < ГПА-4 < ГПА-5 < ГПА-6. Механизм реакции (6) зависит от состава ГПА-*n*. С ГПА-0 процесс, вероятно, идет путем миграции V^{IV} в имеющуюся вакансию в координационной сфере полианиона. В случае ГПА-1, по-видимому, происходит замещение Mo^{VI} на V^{IV} , а в случае ГПА-*n* с $n > 1$ более вероятен внутрисферный перенос электрона от V^{IV} к ГПА-*n* [56].

Константы равновесия реакции ГПА-*n* с VO^{2+}



(где $0 \leq i \leq n$, $n=3,6$) при рН 2,0–2,7 практически не зависят от *n* и *i* и равны $\sim 10^{-6} \text{ M}^2$ [57], т. е. ГПА-*n* более устойчивы к гидролизу по сравнению с их синями.

Кинетика и механизм образования и распада ГПА изучены в работах [58—61]. Образование анионов PMo_{12} и $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ из фосфата, Mo^{VI} и V^{V} в кислом водном растворе протекает очень быстро [59, 60]. Кинетика этих реакций сложна, а механизм недостаточно ясен.

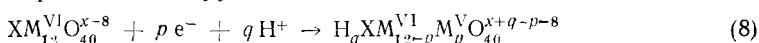
3. Окислительно-восстановительные свойства ГПК

Многие ГПК — довольно сильные окислители. Они восстанавливаются различными восстановителями, электро- [10] и фотохимически [62, 63]. Для изо- и гетерополианионов различных структурных типов Поуп [64] нашел эмпирическое правило, из которого следует, что анион восстанавливается без распада при наличии у него атомов М, связанных с одним концевым О-атомом. К числу таких анионов относятся ГПА структуры Кеггина $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{x-8}$ и Доусона $\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}^{2x-16}$, в которых каждый атом М имеет одну оксогруппу $\text{M}=\text{O}$ (I структурный тип по Поупу). Гетерополианионы распадаются при восстановлении, если каждый атом М имеет *цикло*-диоксогруппу $\text{O}=\text{M}=\text{O}$ (II структурный тип; $\text{XM}_6\text{O}_{24}^{x-12}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ и т. д.). Анионы, содержащие оба вида атомов М (III тип; $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$), восстанавливаются так же, как ГПА структурного типа I. Это правило позволяет предсказать структуру полианиона на основании его восстановительных свойств.

При восстановлении ГПК превращаются в гетерополисини — «смешанно-валентные» комплексы, которые интенсивно окрашены в синий цвет за счет межвалентных электронных переходов. Оптическая плотность синей часто пропорциональна глубине их восстановления [10, 50, 57, 65]. Установлены корреляции между изменениями энергии спектральных полос синей и потенциалами полуволн восстановления ГПА, а также зарядом ГПА [28, 66]. Многие сини выделены в виде кислот или солей.

Молекулярная структура синей строго не установлена. Тем не менее, общепринято, что при неглубоком восстановлении она совпадает со структурой исходных ГПА [8, 9, 64]. Об этом свидетельствует совпадение отношения $\text{X}: \text{M}$ в синих и в исходных ГПА [10, 67, 68], сходство УФ-спектров поглощения синей и ГПА [67, 69], электронографические данные [69], а также обратимость полярографического восстановления многих ГПА Mo^{VI} , W^{VI} и V^{V} [10, 48—50, 65, 70]. По-видимому, следствием неизменности структуры полианиона при окислительно-восстановительных превращениях является также исключительная легкость протекания реакций восстановления и окисления ГПА.

Гетерополианионы — многоэлектронные окислители. Предельное число электронов, принимаемое молекулой ГПК без распада, зависит от ее состава и условий восстановления. Оно может достигать шести и более электронов [49, 50, 65, 70—72]. Присоединение электронов приводит к увеличению основности полианиона и может сопровождаться его протонизацией [49, 50, 65, 70]. Поэтому окислительные свойства ГПУ тесно связаны с их кислотными свойствами. Степень протонизации ГПА возрастает с увеличением основности исходного ГПА, глубины восстановления и с уменьшением рН среды. Эти данные получены при исследовании зависимости потенциала полуволны полярографического восстановления ГПА от рН [49, 50, 65, 70]. Восстановление ГПА Mo^{VI} или W^{VI} может быть представлено уравнением



где $q \leqslant p$. При восстановлении в кислом водном растворе ($\text{pH} \leqslant 1$) ГПА- W^{VI} 12-го ряда могут нести заряд до -6 без присоединения протонов, а в нейтральном растворе — до -9 . Соответствующие величины для более стабильных ГПА ($\text{X}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{2x-16}$) составляют -8 и -12 [49]. Протонизация ГПА при восстановлении идет преимущественно по мостиковым атомам О, вероятно, угловых связей $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ [73, 74]. Как пра-

вило, молибденовые и вольфрамовые сини более устойчивы к гидролизу, чем исходные ГПА [49].

Много работ посвящено изучению локализаций введенных электронов в синях [50, 65, 66, 73–80]. По данным спектральных и магнитных методов, электроны в синих локализованы на ионах металла (без образования многоцентровой молекуллярной орбитали). При этом имеет место тепловая осцилляция электронов между всеми эквивалентными состояниями с частотой $\geq 10^8 \text{ с}^{-1}$; осцилляция затухает при температуре, близкой к температуре жидкого гелия [75, 76, 80]. Вероятно, такая осцилляция происходит путем тунNELьных переходов электронов между ионами металлов в различных степенях окисления.

Окислительные свойства ГПК зависят от природы как лигандов, так и центрального атома. Стандартные окислительные потенциалы ГПК неизвестны вследствие неизученности равновесий в растворах ГПК.

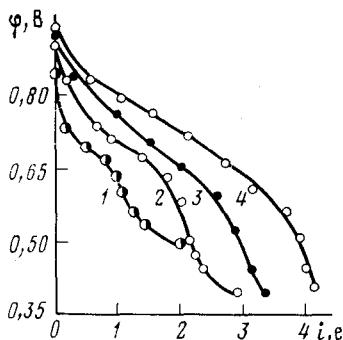
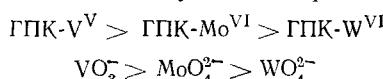


Рис. 2. Зависимость окислительного потенциала ГПК- n от глубины восстановления i (относительно н. в. э., рН 1,1, восстановитель — гидразин) [81, 87] 1 — $n=1$, 2 — $n=2$, 3 — $n=3$, 4 — $n=4$

Вместо них используются формальные потенциалы ϕ^0 , которые зависят от рН и [ГПК] [11, 81]. Ниже значения ϕ^0 рассматриваются относительно нормального водородного электрода.

Окислительный потенциал ГПК ниже потенциала лигандов в составе полianiона; при этом потенциалы ГПК и лигандов изменяются симметрично. Окислительная способность убывает в рядах [69, 82, 83]:



Центральный ион постоянной валентности влияет на потенциал ГПК через изменение заряда полianiона [83]. Окислительный потенциал ГПА падает с увеличением заряда иона в ряду:

$\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}(0,15) > \text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}(-0,05) \simeq \text{GeW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}(-0,02) > \text{BW}_{12}\text{O}_{40}^{5-}(-0,36)$; в скобках приведены потенциалы восстановления ГПА (В) на графитовом катоде в 1 M H_2SO_4 [76]. Окислительный потенциал ГПК возрастает, если X — сильный окислитель. Так, восстановление $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$ в $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ характеризуется величиной $\phi^0 \approx 1$ в [48, 84]. Электрохимическое восстановление $\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ дает синь с Fe^{III} , а не с Fe^{II} [50].

Большой интерес представляют окислительные свойства ГПК- n , широко применяемых в качестве катализаторов жидкофазного окисления. Введение V^V в состав ГПК-Мо приводит к увеличению окислительного потенциала ГПК [82, 83, 85]. Методом ЭПР установлено, что при восстановлении ГПК- n электроны локализуются на атомах ванадия [78]. Сини ГПК- n диссоциируют в растворе с отщеплением VO^{2+} ; степень деструктивной диссоциации падает при уменьшении n и при увеличении рН [86].

На рис. 2 представлена зависимость потенциала ГПК- n от глубины восстановления [81, 87]. Восстановление ГПК- n с $n=1-4$ при рН 1 характеризуется одним скачком потенциала $\phi^0 = 0,68-0,71$ В, отвечающим превращению всего V^V в V^{IV} в ГПА. Процесс восстановления представляет собой последовательность одноэлектронных стадий, протекающих при одном потенциале. Отсутствие отдельных одноэлектронных стадий

объясняется протонизацией ГПА по уравнению (8), вследствие которой заряд полианиона не меняется при его восстановлении [11]. Аналогично протекает восстановление $\text{PW}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}^{(3+n)-}$ [48]. По окислительной способности ГПК-*n* несколько уступают иону VO_2^+ , для которого $\phi^0=0,87 \text{ В}$ при $\text{pH } 1$ [88]. Однако в отличие от одноэлектронного окислителя VO_2^+ ГПК-*n* является комплементарным партнером для одно-, двух- и многоэлектронных восстановителей. Это позволяет использовать ГПК-*n* в качестве катализаторов самых разнообразных реакций окисления.

4. ГПК как обратимо действующие окислители

Применение ГПК в гомогенном окислительном катализе во многих случаях основано на их свойстве обратимой окисляемости (уравнения (1), (2)) [1, 2]. Термодинамическое условие протекания реакций (1) и (2) имеет вид:

$$\varPhi_{\text{Red}}^0 < \varPhi_{\text{ГПК}}^0 < \varPhi_{\text{O}_2}^0 = 1,23 \text{ В}$$

Обратимой окисляемостью в интересной для гомогенного катализа области значений \varPhi^0 обладают «смешанно-лигандные» ГПК структурного типа I, такие как ГПК-Mo-V, ГПК-W-V [1, 2] и ГПК-Mo-W [89]. Наиболее детально изучены ГПК-*n* ($\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n$, $n=2-6$). Обратимо действующими окислителями являются ГПК-*n*, содержащие не менее двух атомов V. Гетерополикислоты Mo и V, включающие лиганды одного вида, не обладают этим свойством, поскольку их сини практически не окисляются кислородом в растворе. W-Сини легко окисляются кислородом в растворе [90]; они окисляются даже водой (с выделением H_2) [91]. Однако ГПК-W имеют слишком низкий потенциал для использования в окислительном катализе. Следует заметить, что кристаллические монометаллические ГПК, например PMo_{12} , становятся обратимыми окислителями в более жестких условиях при $200-300^\circ\text{C}$ (см. гл. IV).

Центральный атом це оказывает существенного влияния на обратимую окисляемость ГПК. Более того, его присутствие иногда и не требуется для протекания реакций (1) и (2). Например, смешанные Mo-V-изополисоединения являются обратимо действующими окислителями [92]. Из всех ГПК, обладающих этим свойством, наибольший интерес представляют ГПК-*n* вследствие легкости их получения, стабильности в растворе и высокой реакционной способности.

Рассмотрим механизм реакций (1) и (2). Предполагалось, что в реакции (1) истинными окислителями служат одноэлектронные окислители — ионы VO_2^+ , образующиеся за счет равновесия диссоциации (4) [93]. Однако такой механизм не является общим. Электрохимическое восстановление ГПК может протекать либо путем последовательных одноэлектронных переносов, либо путем одновременного переноса нескольких электронов [48, 49, 65, 70]. Окисление тестового реагента $\text{Ph}(\text{трет-Ви})\text{CHON}$ ГПК-6 в водном растворе идет преимущественно (на 67%) по гетеролитическому механизму окисления полианионами и частично (33%) по гомолитическому механизму — ионами VO_2^+ [94].

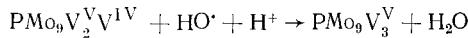
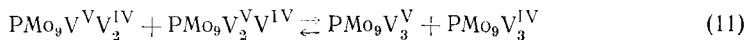
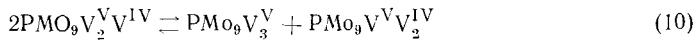
Свободный ион VO_2^+ окисляется кислородом только при $\text{pH} \geqslant 2,5$. Степень превращения VOSO_4 (0,01 M) при 14°C за 1 неделю при $\text{pH } 2,5$ и 3,5 составляет 1,5 и 21% соответственно [95]. В более кислых средах V^{IV} по реакции (2) может окисляться только в составе ГПА. Из значений потенциалов для ГПК-*n* ($\varPhi^0 \geqslant 0,68 \text{ В}$) и $\varPhi^0(\text{O}_2/\text{HO}_2^\cdot) = -0,32 \text{ В}$ [96] следует, что одноэлектронное окисление синей H_i ГПК-*n* с образованием свободного радикала HO_2^\cdot термодинамически невыгодно [97—100]. Механизм реакции (2) зависит от *i* — глубины восстановления сини. Сини H_i ГПК-*n* с *i*, $n \geqslant 4$ окисляются путем переноса четырех электронов в комплексе H_i ГПК-*n* с O_2 без выхода свободных радикалов в объем [97—99]. При *i* < 4 в реакции (2) образуются свободные радикалы; об этом свидетельствует обнаружение ацетона при проведении реакции (2) в присутствии изопропанола [97].

Механизм реакции (2) детализирован при исследовании кинетики окисления слабо восстановленных синей с $i < 1$ [100]. Такие значения i обычно и наблюдаются в катализических процессах с участием ГПК- n . При этом в растворе сини имеются анионы $\text{H}_i \text{ГПА-}n$ и $\text{ГПА-}n$. Ниже рассмотрен механизм реакции (2) на примере окисления $\text{H}_i \text{ГПК-}3$.

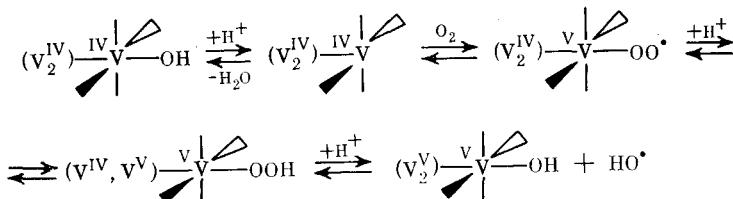
При $i < 1$ окисление $\text{H}_i \text{ГПК-}3$ идет в соответствии с кинетическим уравнением:

$$w = k[\text{V}^{IV}]^3[\text{O}_2]/[\text{ГПА-}3]^2 \quad (9)$$

которое соответствует механизму

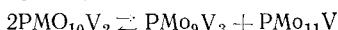


где $\text{PMo}_9\text{V}_3^{\text{V}} = \text{ГПА-}3$. Стадии (10), (11) — быстрые реакции диспропорционирования, протекающие, по-видимому, через перенос электрона. Лимитирующая стадия (12) включает образование вакансии в координационной сфере $\text{H}_i \text{ГПА-}n$. Далее образуется комплекс $\text{H}_i \text{ГПК-}n$ с O_2 , в котором происходит последовательный перенос трех электронов, сопровождающийся присоединением H^+ .



Комплекс ГПА с O_2 , вероятно, имеет линейное или уголковое строение.

Скорость окисления $\text{H}_i \text{ГПК-}n$ с $n > 3$ убывает в ряду $\text{H}_i \text{ГПК-}3 > \text{H}_i \text{ГПК-}4 > \text{H}_i \text{ГПК-}6$, объясняется ростом ϕ^0 для ГПК- n в этой последовательности (рис. 2) [100]. Окисление $\text{H}_i \text{ГПК-}2$ идет аналогично реакции с $\text{H}_i \text{ГПК-}3$ и описывается кинетическим уравнением (9). Процесс, вероятно, включает диспропорционирование:



Это свидетельствует о том, что трехэлектронный механизм выгоднее двухэлектронного [10]. Последнее подтверждается также термодинамическими данными для восстановления ГПК- n (рис. 2) и O_2 [101]. Двухэлектронный механизм, по-видимому, имеет место при окислении $\text{SiW}_{10}^{\text{VI}}\text{W}_2^{\text{V}}$ водой с выделением водорода [91].

5. Кислотные свойства ГПК

Гетерополикислоты — сильные бренстедовские кислоты [8—10, 15]. Их сила значительно превосходит силу простых кислот, образуемых соответствующими гетероатомами [102]. Основность ГПК, вытекающая из структуры Кеггина $\text{H}_{8-x}\text{X}^x\text{M}_{12}^{\text{VI}}\text{O}_{40}$, доказана многочисленными прямыми измерениями [10, 23, 85, 102—104]. При замещении Mo^{VI} или W^{VI} на V^{V} и при восстановлении ГПК основность возрастает на единицу на каждый ион V^{V} и на каждый присоединившийся электрон. Повышение основности сопровождается уменьшением силы ГПК [8—10, 102, 103].

Сведения о протонной структуре кристаллогидратов ГПК получены главным образом методом ПМР широких линий [73, 74, 105—107]. В молекулах ГПК найдено два типа протонов: нелокализованные гидратированные и локализованные негидратированные H^+ . Первые связаны с

ТАБЛИЦА

Константы кислотной диссоциации ГПК в неводных средах при 25° С и $\mu = 0$
(pK_i в скобках оценены по уравнению Бьеррума) [40, 41]

Кислота	Ацетон			Этанол			Уксусная кислота pK_1	Кислота	Уксусная кислота pK_1
	pK_1	pK_2	pK_3	pK_1	pK_2	pK_3			
H_3PW_{12}	(1,6)	(3,0)	3,98	(1,6)	(3,0)	4,10	4,77; 4,75 [103]	H_4GeW_{12}	4,25 [103]
$H_4PW_{11}V$	(1,8)	(3,2)	4,37	—	—	—	4,74	$H_5GeW_{11}V$	4,65 [103]
$H_5PW_{10}V_2$	—	—	—	—	—	—	4,78	$H_6GeW_{10}V_2$	4,60 [103]
H_4SiW_{12}	(2,0)	3,61	(5,3)	(2,0)	3,96	(6,3)	4,97; 4,75 [103]	$HClO_4$	4,87 [113]
H_3PMo_{12}	(2,0)	3,62	(5,3)	(1,8)	3,41	(5,1)	4,70	HBr	5,6 [113]
$H_4PMo_{11}^{VI}Mo^{V}$	(2,1)	3,69	(5,5)	(1,9)	3,77	(5,9)	—	H_2SO_4	7,0 [113]
$H_4PMo_{11}V$	(2,1)	3,73	(5,6)	(1,9)	3,74	(5,8)	4,68	HCl	8,4 [113]
H_4SiMo_{12}	(2,1)	3,90	(5,9)	—	—	—	4,78	HNO_3	10,1 [113]

Примечание. Константы диссоциации PW_{12} в этаноле измерены методом электропроводности, как в [41]. Для HCl в ацетоне $pK_1=1,0$ [88], для HNO_3 в этаноле $pK_1=3,57$ [88].

полианионом в целом и быстро обмениваются с протонами молекул воды гидратной оболочки ГПК. Протоны второго типа появляются при восстановлении ГПК и замещении Mo^{VI} или W^{VI} на V^V . Эти протоны болееочно прочно связаны с ГПК и локализованы на О-атомах углеродовых связей М—О—М. Аналогичные выводы сделаны на основании данных ЯМР ^{17}O для растворов ГПК [33, 34].

Данные о константах кислотной диссоциации ГПК ограничены вследствие неустойчивости многих полианионов в растворах. В водном растворе ступенчатый характер для первых трех ступеней диссоциации ГПК обычно незаметен вследствие нивелирующего влияния растворителя [15, 108, 109]. Неводные растворители оказывают дифференцирующее действие на диссоциацию ГПК [103]. По данным электропроводности, кислоты $H_4PMo_{11}VO_{40}$ и $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ в водном растворе являются сильными 1—4- и 1—5-электролитами соответственно [104]. Для $H_4PMo_{11}VO_{40}$ найдена средняя величина $pK_{1-4}=0,75$ [42]. В $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$, $H_6PMo_9V_3O_{40}$ и $H_7PV_{12}O_{36}$ три первых протона отщепляются полностью, остальные — ступенчато (с повышением pH). Для $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ найдены значения $pK_4=1,16$, $pK_5=2,14$; для $H_6PMo_9V_3O_{40}$ получены величины $pK_4=1,25$, $pK_5=1,62$ и $pK_6=2,00$ ($\mu=0$; 25° С) [109]. Для $H_7PV_{12}O_{36}$ измерены $pK_4=3,4$, $pK_5=4,9$, $pK_6=6,4$ и $pK_7=7,9$ ($\mu=1$; 25° С) [108]. Из зависимости потенциала полуволны электрохимического восстановления ГПК от pH оценены константы диссоциации pK_5-pK_9 для α - и β -изомеров двух шестиэлектронных синих $H_3PMo_{12}O_{40}$ [72]. Найдено, что α -изомеры PMo_{12} — более сильные кислоты, чем β -изомеры.

Более широко изучена кислотность ГПК в неводных средах [40, 41, 103, 110]. В них ГПА значительно устойчивее к сольволизу [10, 12]. В табл. 1 приведены термодинамические константы диссоциации ГПК в этаноле, ацетоне и уксусной кислоте, измеренные кондуктометрическим [40, 41] и потенциометрическим [103] методами. В ацетоне и этаноле — растворителях средней полярности — ГПК при концентрации 10^{-6} — 10^{-3} M полностью диссоциированы по первой ступени, а $H_3PW_{12}O_{40}$ и $H_4PW_{11}VO_{40}$ — и по второй ступени. Последующие ступени диссоциации реализуются частично. В малополярной уксусной кислоте ГПК ведут себя как одноосновные кислоты, близкие по силе к $HClO_4$ [40, 41].

Обращает на себя внимание слабая зависимость силы ГПК от их состава. Это обусловлено большим размером ГПА и особенностью протонной структуры ГПК [40, 41, 105, 109]. В водных и неводных растворах ГПК представляют собой сольватно-разделенные ионные пары $H^+(H_2O)_m \parallel GPA^-$, в которых протоны гидратированы и связаны с анионом как с целым, а не с определенным центром в ГПА [40, 41]. Строение ГПК хорошо соответствует модели заряженной сферы большого

радиуса, на поверхности которой размещены (с минимальной энергией электростатического отталкивания) кислотные протоны в виде точечных зарядов [40, 41].

Кислотность ГПК-W выше, чем ГПК-Mo [41, 107, 111]. Это согласуется с более высоким отрицательным зарядом на атомах O в ГПК-Mo по сравнению с ГПК-W [111]. По данным рентгеноэлектронной спектроскопии, эффективные заряды в ГПА РMo₁₂ распределены следующим образом: [P^{2,5+}Mo₁₂^{1,1+}O₄₀^{0,48-}]³⁻ [111]. ГПК значительно сильнее обычных минеральных кислот. Это справедливо как для разбавленных, так и для концентрированных растворов ГПК. Кислотность концентрированных водных и неводных растворов H₃PW₁₂O₄₀ ($\leqslant 50$ масс.%) выше, чем HClO₄ и H₂SO₄ на 1—1,5 единицы функции кислотности Гаммета H_c [112].

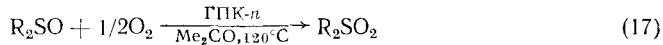
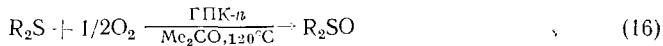
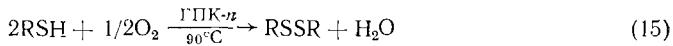
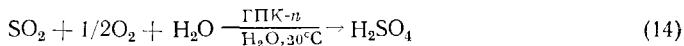
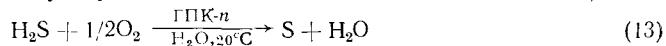
III. ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Реакции жидкофазного окисления идут в растворах в присутствии ГПК-*n* или их растворимых солей и реже других смешанных ГПК, обладающих свойством обратимой окисляемости. Этапы каталитического процесса — реакции (1) и (2) — могут проводиться одновременно в одном реакторе или раздельно. Во втором случае исключается контакт органического субстрата с O₂. Катализаторами могут служить сами ГПК-*n* (однокомпонентные системы) или в комбинации с другими соединениями (двуихкомпонентные системы). Из последних наибольшее значение имеет система ГПК-*n*+Pd^{II}. Гомогенные катализаторы на основе ГПК, как правило, представляют собой сложные равновесные смеси полианионов различного состава с продуктами деструктивной диссоциации ГПА. Общий недостаток гомогенных катализаторов — трудность отделения продуктов реакции от катализатора в случае образования высококипящих продуктов. Ниже рассмотрены реакции, в которых ГПК-*n* используются как одно- и двухкомпонентные катализаторы и обсуждается механизм их каталитического действия.

1. Однокомпонентные системы

а) Окисление сернистых соединений

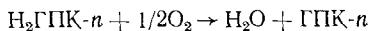
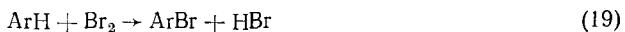
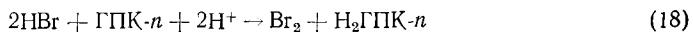
Катализируемое ГПК-*n* окисление H₂S, SO₂ и меркаптанов перспективно для очистки промышленных и природных газов от сернистых соединений, окисление алкил- и арилсульфидов — для промышленного синтеза сульфоксидов и сульфонов [114—118].



В реакции (13) ГПК-6 имеет избирательность $\sim 97\%$; $\sim 3\%$ H₂S окисляется до H₂SO₄ [116]. Реакции (16) и (17) отличаются высокой селективностью — до 100% на сумму R₂SO и R₂SO₂ при степени конверсии сульфида 100% [115]; на этом основании для них предложен нерадикальный механизм [115]. Однако в последующих исследованиях установлено, что при окислении диэтилсульфида ¹⁸O₂ образуется сульфоксид, обогащенный изотопом ¹⁸O на 44—54%. Показано также, что в отсутствии кислорода ГПК-*n* не окисляет Et₂S и Et₂SO до сульфона. Эти данные свидетельствуют о радикальном механизме реакций (16) (17) [119].

б) Бромирование ароматических соединений

Недавно установлено [120], что ГПК-*n* катализируют окислительное бромирование аренов в ядро с участием HBr в качестве бромирующего агента и O₂ в качестве окислителя. В числе аренов — бензол, его производные, нафталин, тиофен и т. д. Процесс протекает в растворе HOAc—H₂O—H₂SO₄ при 50—100°С. Он включает следующие стадии:

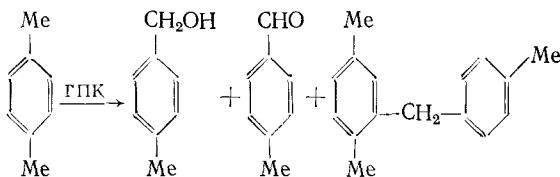


Реакция (18) легко протекает в отсутствие ArH. Наличие стадии (19) подтверждается сходством изомерного состава продуктов и относительных скоростей окислительного бромирования и бромирования ArH молекулярным бромом. Преимущество окислительного бромирования — возможность использования в реакции ионов Br⁻ вместо Br₂, недостаток — побочное окисление алкильных заместителей в ArH.

В аналогичных условиях окислительное галогенирование аренов HCl и HI не протекает. Это обусловлено тем, что окислительный потенциал ГПК-*n* недостаточно высок для окисления HCl в Cl₂; ион I⁻ легко окисляется ГПК-*n* в I₂, однако I₂ — слишком слабый иодирующий агент.

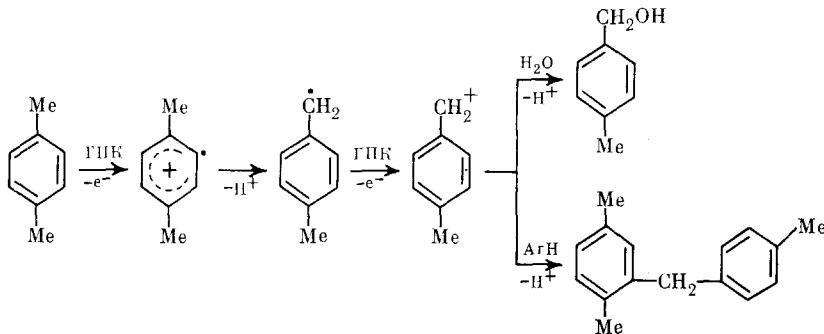
в) Окисление углеводородов

Гетерополикислоты, имеющие достаточно высокий окислительный потенциал, окисляют алкильные заместители в ароматическом ядре [121—123]. Так, K₅Co^{III}W₁₂O₄₀ в гетерогенных условиях окисляет метилбензолы в некatalитическом процессе в смесь альдегидов, спиртов и диарилметанов [121]



Эта реакция проведена катализитически с использованием ГПК-*n* [120]. В HOAc в присутствии K₅CoW₁₂O₄₀ и KOAc идет ацетоксилирование метилбензолов в ядро [123].

Предполагаемый механизм включает перенос электрона от ArH к ГПК с образованием ароматического катион-радикала, превращения которого дают бензиловый спирт и диарилметан [120, 121]

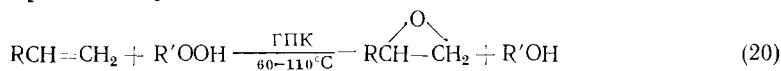


Спирт подвергается дальнейшему окислению с образованием альдегида. При замещении в метильной группе H на D наблюдается сильный изотопный эффект ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}=6$), указывающий на то, что отщепление протона от катион-радикала происходит в лимитирующей стадии.

Гетерополикислоты различного состава использовались в качестве катализаторов жидкофазного окисления тетралина [124] и олефинов [125].

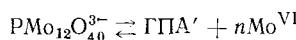
г) Эпоксидирование олефинов ароматическими гидроперекисями

Соли ГПК-Мо являются эффективными катализаторами промышленно важной реакции эпоксидирования олефинов органическими гидроперекисями [126—128]



Применение самих ГПК нецелесообразно, поскольку они катализируют кислотное разложение органических гидроперекисей [129]. Механизм эпоксидирования олефинов рассмотрен в [128, 130, 131]. Соединения молибдена во многих случаях являются наиболее активными катализаторами. Истинными катализаторами, вероятно, служат гликолевые комплексы Mo^{VI} , образующиеся в реакционной системе, независимо от исходного лигандного окружения и степени окисления металла [130, 132].

Эпоксидирование гексена-1 гидроперекисью кумола в изопропаноле в присутствии $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ идет без индукционного периода с селективностью, близкой к 100% [133]. На основании кинетических данных и исследования состава отработавшего катализатора предложен механизм, включающий быструю деструктивную диссоциацию $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ с образованием мономерного Mo^{VI} и дефектного полианиона ГПА:



Активными в реакции (20) являются мономеры Mo^{VI} , хотя нельзя полностью исключить и катализ частицей ГПА'. Кatalитическая активность ГПА-Мо незначительно уменьшается в ряду $\text{PMo}_{12} > \text{SiMo}_{12} \approx \text{PMo}_{11}\text{V}$, в котором возрастает устойчивость ГПА к гидролизу; ГПА-Мо намного активнее ГПА-В [133].

2. Двухкомпонентные катализаторы

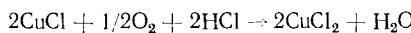
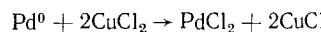
а) Система ГПК-*n*+Pd^{II}

Редокс-система ГПК-*n*+Pd^{II} относится к числу наиболее важных катализаторов жидкофазного окисления на основе ГПК-*n*. Она высоко избирательна в большом числе реакций окисления органических веществ солями палладия (II) вида



где S и P — субстрат и продукт процесса. На сочетании реакций (21), (1) и (2), в которых $\text{Red} = \text{Pd}^0$, а $\text{Ox} = \text{Pd}^{\text{II}}$, основаны все катализитические процессы, приведенные в табл. 2. Среди них практически важны реакции окисления и ацетоксилирования олефинов, окисления спиртов, окислительного сочетания ароматических соединений и т. д. [1, 2]. Область применения и механизм действия системы ГПК-*n*+Pd^{II} рассмотрены в обзорах [1, 2, 6, 134, 135].

Известны аналогичные катализитические системы на основе других обратимо действующих окислителей, таких как Cu^{II} , Fe^{III} , NO_3^- и т. д. [136—138]. Из них наибольшее значение имеет CuCl_2 :



Недостатком редокс-системы $\text{CuCl}_2 + \text{Pd}^{\text{II}}$ является ее побочное хлорирующее действие, сильная коррозия аппаратуры, а также невысокая катализитическая активность Pd^{II} . Как более сильные окислители, ГПК-*n* способны окислять Pd^0 в Pd^{II} в отсутствие ионов Cl^- . Поэтому система ГПК-*n*+Pd^{II} лишена указанных недостатков [1, 2, 6].

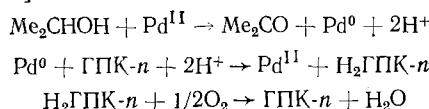
Установлено, что многие реакции, катализируемые системой ГПК-*n*+Pd^{II}, в основном протекают по стадийному гетеролитическому механизму, включающему этапы (21), (1) и (2) [2]. Так, окисление изопропанола в водном растворе преимущественно идет через следую-

ТАБЛИЦА 2

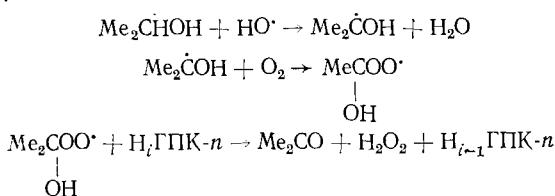
Реакции жидкокомбинированного окисления, катализируемые системой ГПК + Pd^{II}
(Pd^{II} в виде PdSO₄, Pd(OAc)₂ или PdCl₂)

Реакция	Субстрат	ГПК
$\text{RCH}=\text{CH}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{20-110^\circ\text{C}} \text{RCH}(\text{O})\text{CH}_3$	α -олефины C ₂ —C ₈	ГПК- <i>n</i> (<i>n</i> =2—6) [141—14]; H ₃ PW ₆ Mo ₆ O ₄₀ [89]
$\text{RCH}=\text{CH}_2 + \text{HOAc} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \xrightarrow[\text{HOAc}]{96-125^\circ\text{C}} \text{R}=\text{H}, \text{Me}$ $\rightarrow \text{R}(\text{AcO})\text{C}=\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$		ГПК-6 [146]
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HOAc} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \xrightarrow[\text{HOAc}]{20-40^\circ\text{C}} \text{ этилен}$ $\rightarrow \text{AcOCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$		ГПК-6 [147]
$\text{R}_1\text{R}_2\text{CHOH} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{90-125^\circ\text{C}} \text{R}_1=\text{H}, \text{R}_2=\text{Me, Pr};$ $\rightarrow \text{R}_1\text{R}_2\text{C=O} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{R}_1=\text{Me},$ $\text{R}_2=\text{Et}; \text{R}_1, \text{R}_2=\text{Me}$	ГПК- <i>n</i> (<i>n</i> =2—6) [140, 148]
$\text{ArH} + \text{HOAc} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \xrightarrow[\text{HOAc}]{90^\circ\text{C}} \text{ArH}=\text{бензол, толуол}$ $\rightarrow \text{ArOAc} + \text{H}_2\text{O}$		ГПК- <i>n</i> (<i>n</i> =2—6) [149]
$2\text{ArH} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \xrightarrow[\text{HOAc}]{50-90^\circ\text{C}} \text{Ar}-\text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{ArH}=\text{PhR} (\text{R}=\text{H, Me, El, изо-Pr, n-Pr, OMc, OPh, NMe}_2, \text{Cl, COOH, CF}_3),$ $\text{o-, m-, n-ксилол, мезитилен, дурол, тиофен, фуран, сильван}$	ГПК-2, H ₆ SiW ₁₀ V ₂ O ₄₀ [150—152]
$\text{ArH} + \text{C}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \xrightarrow[\text{ДМФА}]{96^\circ\text{C}} \text{ArCH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{ArH}=\text{бензол, тиофен, фуран}$	ГПК-2, ГПК-3 [153].
$\text{R}_1\text{R}_2\text{CHCH}_3\text{COR}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{60-70^\circ\text{C}} \text{R}_1=\text{R}_4=\text{H, алкил, арил и т. д.}$ $\rightarrow \text{R}_1\text{R}_2\text{C=CR}_3\text{COR}_4 + \text{H}_2\text{O}$		ГПК-2 [154]

ющие стадии [139, 140]:



Однако заметный вклад в определенных условиях может вносить и радикальный маршрут окисления субстрата, обусловленный промежуточным образованием свободных радикалов HO^\cdot в реакции (2) [97, 139, 140], например:



В кислых растворах в качестве окислителя Pd⁰ в реакции (1), по-видимому, выступают ГПА (комплементарное окисление) и ионы VO₂⁺, образующиеся при диссоциации ГПА по уравнению (4) (некомплементарное окисление) [135]. Относительные вклады ГПА и VO₂⁺ в реакции (1) неизвестны, поскольку отсутствуют константы равновесия (4) и данные о состоянии VO₂⁺ в растворах ГПК-*n*. Вероятно, ионы VO₂⁺ образуют комплексы с ГПА-*n*, что может влиять на реакционную способность VO₂⁺. Вопрос о величине $\varphi^0(\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^0)$ в связи с выбором ГПК как обратимо действующего окислителя обсуждался в [1, 6].

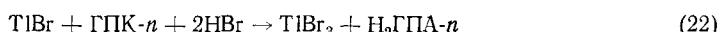
Кроме ГПК-*n* в комбинации с Pd^{II} могут применяться и другие ванадийсодержащие ГПК-Мо и ГПК-W с центральными атомами Si^{IV}, As^V и т. д. [2]. Недавно найдено, что в качестве обратимо действующе-

го окислителя в реакции окисления бутена-1 в метилэтилкетон могут быть использованы ГПК состава $H_3PMo_{12-n}W_nO_{40}$. Наиболее активен катализатор, включающий $PdSO_4 + H_3PMo_6W_6O_{40}$ [89]. В принципе возможно аналогичное применение ГПК в процессах с участием $PtCl_4^{2-}/Pt^0$ или $PtCl_6^{2-}/PtCl_4^{2-}$, однако пока примеры таких реакций отсутствуют.

б) Система ГПК-*n*+Tl^{III}

Некаталитическое окисление ненасыщенных углеводородов солями Tl^{III} широко используется в промышленной органической химии [155]. Каталитическому проведению этих реакций препятствует трудность окисления Tl^I в Tl^{III} кислородом. В ряде патентов отмечена возможность окисления Tl^I в Tl^{III} кислородом в присутствии галогенидов Cu^{II} и Fe^{III} [156, 157].

Найдено, что ГПК-*n* (*n*=2—8) легко окисляют Tl^I в Tl^{III} в кислом водном или водно-уксуснокислом растворе в присутствии ионов Br⁻ [158]. Роль ионов Br⁻ сводится к снижению $\phi^0(Tl^{III}/Tl^I)$ за счет образования бромидного комплекса TlBr₃.



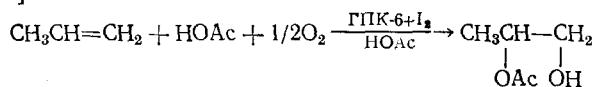
Поскольку H₂ГПК-*n* быстро окисляется кислородом, система ГПК-*n*+TlBr₃ может служить катализатором окисления органических веществ кислородом. Примером такой реакции является окислительное бромирование олефинов C₆—C₈ с образованием дигромалканов и бромгидринов [158]. Целесообразны дальнейшие исследования редокс-системы ГПК-*n*+Tl^{III} с другими лигандами, обеспечивающими образование кислородных производных окисляемого субстрата.

в) Системы ГПК-*n*+Ru^{IV}, Ir^{IV}

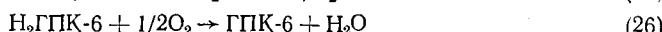
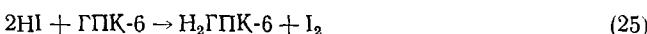
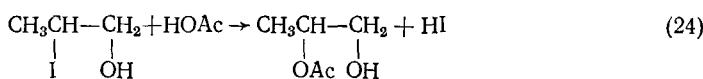
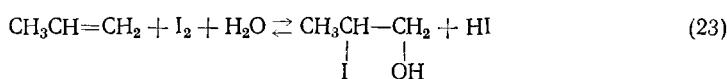
Алканы окисляются ГПК-6 в водном растворе в присутствии хлоридных комплексов Ru^{IV} и Ir^{IV} (pH 1; 100—120°С) [159]. При окислении пропана получен ацетон. Скорость окисления трет-С—Н-связи выше, чем втор-С—Н. Механизм реакции не изучен; вероятно, он аналогичен механизму окисления алканов системой Cr^{VI}+Ru^{IV} [159].

г) Система ГПК-*n*+I₂

Способность I₂ быстро и обратимо присоединяться к двойной связи олефина и легкость окисления I⁻ в I₂ под действием ГПК-*n* лежат в основе применения системы ГПК-*n*+I₂ для окисления олефинов в эфиры гликолей [160]



Каталитический процесс можно представить следующими стадиями:



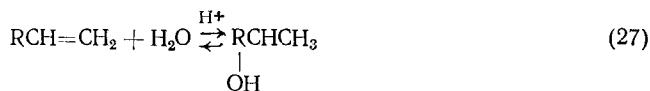
Стадия (24), по-видимому, является лимитирующей [160]. Вместо ГПК-*n* можно использовать и другие обратимо действующие окислители. Наиболее активен катализатор CuCl₂+I₂; при этом Cu^{II} оказывает электрофильное содействие отщеплению галогена от атома углерода на стадии (24) [160]. Катализ комплексами металлов в реакциях отщепления галоген-ионов рассмотрен в [161].

IV. ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ГОМОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ КИСЛОТНОГО ТИПА

Перспективность использования ГПК в качестве кислотных катализаторов определяется их высокой бренстедовской кислотностью. В водных растворах, нивелирующих кислотность сильных кислот, ГПК не имеют существенных преимуществ перед обычными минеральными кислотами. Однако в неводных средах, дифференцирующих кислотность, ГПК оказываются значительно эффективнее минеральных кислот, поскольку в таких условиях их кислотность выше. В реакциях кислотного типа окислительные свойства обычно «вредны», так как кислотность ГПК снижается при их восстановлении. В связи с этим ГПК-W предпочтительнее ГПК-Мо, поскольку первые соединения — более сильные кислоты и более слабые окислители, чем вторые.

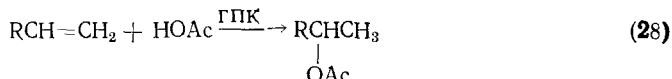
1. Гидратация и этерификация олефинов

Гидратация олефинов является промышленным методом синтеза спиртов (особенно этианола и изопропанола)



Реакцию проводят при повышенном давлении, обеспечивающем смещение равновесия (27) вправо. Применение ГПК-W на твердых носителях в качестве гетерогенных катализаторов гидратации олефинов известно давно [162, 163]. Так, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{NaH}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (10^{-5} — 10^{-3} M) катализируют гидратацию олефинов C_2 — C_4 в водном растворе при температурах 170—350°C и давлении $(1\div 5)\cdot 10^4$ кПа [164]. Реакцию проводят в присутствии 0,5—4,5 г/л кремневой кислоты, повышающей стабильность и активность катализатора. Селективность процесса достигает 95—99%; содержание спирта в реакционной смеси равно 8—12%.

Аналогичная реакция олефинов C_3 — C_{20} в растворе карбоновых кислот в присутствии 10^{-4} — 10^{-2} M ГПК-Мо или ГПК-W при 20—140°C приводит к образованию сложных эфиров [165, 166]:



Селективность реакции (28) достигает 100% при 90%-ной конверсии олефина.

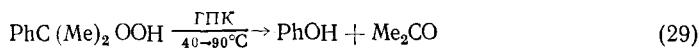
Образование гексил-2-ацетата из гексана-1 в растворе HOAc идет в соответствии с кинетическим уравнением:

$$\omega = k_1 [\text{ГПК}] [\text{C}_6\text{H}_{12}] - k_{-1} [\text{ГПК}] [\text{эфир}]$$

где $k_1 = 0,23$ л/моль·с, $k_1/k_{-1} = 6,2$ для $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ при 110°C [167]. Поскольку ГПК — слабые кислоты в растворе HOAc ($pK_a \approx 5$) [41], первый порядок по ГПК свидетельствует о протекании реакции по механизму общего кислотного катализа недиссоциированными молекулами ГПК. Каталитическая активность ГПК практически не зависит от их состава и в ~100 раз выше активности H_2SO_4 . Это хорошо согласуется с данными о константах диссоциации кислот в HOAc (табл. 1). В ходе реакции (28) ГПК-Мо заметно восстанавливаются, поэтому для них значения k_1 ниже, чем для ГПК-W.

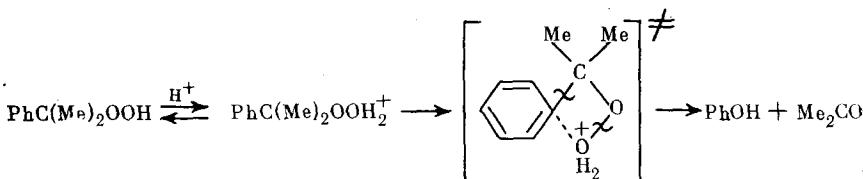
2. Разложение гидроперекисей алкилбензолов

Эта важная реакция является основой промышленного метода совместного получения фенола и ацетона. Она катализируется многими ГПК-Мо и ГПК-W [129, 168, 169]



Реакция (29) протекает с количественным выходом в растворе ацетона или эквимолярной смеси фенола и ацетона при $[ГПК] = 0,01 - 0,08$ масс. %. Избирательность ГПК настолько велика, что полученный фенол не требует очистки для последующего гидрирования в циклогексанол на Pd-катализаторе [168].

Кислотное разложение гидроперекисей алкилбензолов протекает через протонизацию перекисной группы и последующую синхронную перегруппировку в циклическом переходном состоянии ([129] и ссылкам там)



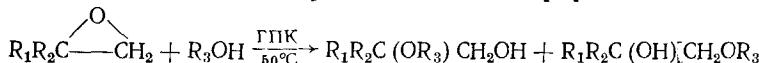
Реакция (29) в ацетоне в присутствии $H_3PMo_{12}O_{40}$ идет по механизму общего кислотного катализа:

$$w = (k_h [H^+] + k_A [H_2PMo_{12}O_{40}^-]) [ROOH]$$

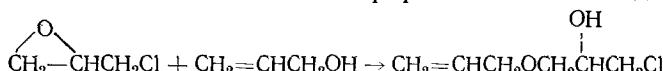
При 25°C получены значения $k_H = 4,5$ л/моль·с, $k_A = 14$ л/моль·с [129]. В указанных условиях кислота $H_2PMo_{12}O_{40}$ полностью диссоциирована по первой ступени и частично по второй [40]. Основной вклад вносит маршрут специфического кислотного катализа k_H [H^+]. Каталитическая активность ГПК в ацетоне изменяется симбатно их константам диссоциации и в 10^3 раз выше активности H_2SO_4 . ГПК на $\gamma-Al_2O_3$ также катализирует реакцию (29). Однако активность гетерогенного катализатора много ниже, чем гомогенного [129].

3. Прочие реакции кислотного типа

Кислоты PW_{12} , PMo_{12} и SiW_{12} —эффективные гомогенные катализаторы алкоголиза эпоксидов с образованием оксиэфиров



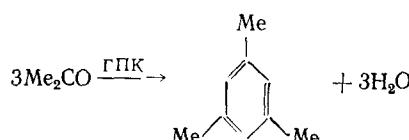
где $R_{1-3} = H$, алкил, арил [170]. В избытке спирта полимеризация эпоксидов не протекает. Эпихлоргидрин при взаимодействии с аллиловым спиртом дает 1-аллилокси-3-хлорпропанол-2 с выходом 95—97%.



Реакция имеет первый порядок по эпихлоргидрину и ГПК. Наиболее сильная кислота PW_{12} является самым активным катализатором среди исследованных ГПК; H_2SO_4 и $HClO_4$ менее эффективны, чем ГПК.

исследований ГПК, H_2SO_4 и HClO_4 менее эффективны, чем ГПК.

Кислоты $\text{H}_{8-x}\text{X}^{\text{VI}}\text{M}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{X} = \text{Si}^{\text{VI}}$, P^{V} ; $\text{M} = \text{Mo}^{\text{VI}}$, W^{VI}) на твердом носителе или в растворе катализируют конденсацию алкилкетонов в ароматические соединения [171, 172]. В присутствии гетерогенного катализатора реакция требует жестких условий (200 — 450°C , $7 \cdot 10^3$ кПа), [171]. Гомогенная конденсация идет в более мягких условиях. Так, в растворе 40 масс.% ГПК в ацетоне при 25°C в течение 1—10 дней получают ароматические углеводороды (мезитилен и другие алкилбензолы) с выходом 40—55% на превращенный кетон в смеси с водой, метилацетатом и окисью мезитила [172].



Степень конверсии ацетона равна 25—45%; катализатор может быть использован многократно.

В присутствии ГПК в качестве гомо- или гетерогенных кислотных катализаторов протекают также и такие практически важные реакции, как алкилирование ароматических соединений олефинами [173], карбонилирование спиртов, синтез муравьиной кислоты из CO и воды [174], олигомеризация олефинов [175] и т. д.

V. ПРИМЕНЕНИЕ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

Гетерополикислоты и их соли давно используются в качестве гетерогенных катализаторов в различных практически важных окислительных и кислотных процессах. Работы, выполненные до 1975 г., кратко рассмотрены в обзорах [7, 10, 15]. В последнее время стало ясно, что гетерополисоединения представляют также большой интерес для фундаментальных исследований гетерогенного катализа [2, 176]. Путем изменения состава ГПК можно независимо и в широких пределах варьировать их окислительные и кислотные свойства, а также осуществлять бифункциональный катализ. Неизменность структуры и сходство многих физико-химических свойств ГПК в кристаллах и растворе (см. ниже) позволяет использовать представления о механизме гомогенных каталитических реакций ГПК для аналогичных гетерогенных катализитических реакций.

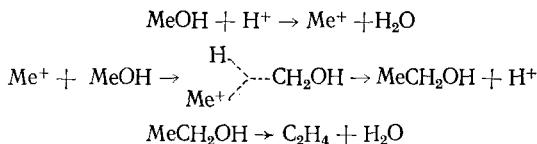
В гетерогенном катализе обычно используются кристаллогидраты ГПК в виде массивных образцов. Часто их наносят (10—15 масс.%) на твердые носители (SiO_2 , Al_2O_3 и т. д.). Многие ГПК обладают довольно высокой термостабильностью. Например, кислоты PW_{12} , SiW_{12} , PMo_{12} и SiMo_{12} имеют средние температуры разложения, равные 465, 445, 375 и 350°C соответственно [107]. Важно, что термическая устойчивость ГПК значительно повышается в присутствии паров воды [177], но количественных данных по этому вопросу мало.

Кристаллогидраты ГПК во многих отношениях ведут себя подобно растворам, что позволяет ожидать аналогии в механизме действия гомогенных и гетерогенных катализаторов на основе ГПК. Поведение ГПК как «псевдожидкой фазы» [176] проявляется прежде всего в подвижности элементов структуры. В кристаллогидратах ГПК полианионы между собой не связаны; регулярность упаковки достигается за счет образования водородных связей с молекулами кристаллизационной воды [9, 10]. По данным ЯМР ^{31}P в высоководных гидратах кислот PW_{12} и PMo_{12} гетерополианионы довольно легко вращаются с частотой $\geq 10^3$ Гц [178], а их кислотные протоны быстро обмениваются с протонами кристаллизационной воды [73, 74, 105, 106]. Даже в безводных ГПК свободно перемещаются по элементам структуры при температуре $> 150^\circ\text{C}$. Энергия активации самодиффузии H^+ падает с ростом силы кислот и составляет 78,5; 54,6; 44,1 и 29,4 кДж/моль для PW_{12} , SiW_{12} , PMo_{12} и SiMo_{12} соответственно. Небольшие добавки паров воды ускоряют самодиффузию H^+ [107]. Атомы кислорода связей $M=O$ и $M—O—M$ кристаллических ГПК так же, как и в растворах, обмениваются с водой [176]. Скорость обмена кислорода в ГПК значительно выше, чем в окислах металлов. Так, в PMo_{12} в течение 1 ч при 250°C обменивается 80% кислорода, тогда как в MoO_3 — 0,4% за 1,5 ч при 440°C [176].

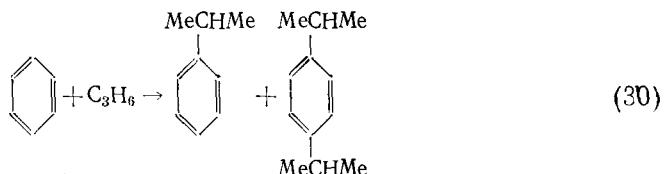
Исследована адсорбция пиридина на массивных образцах ГПК PMo_{12} , PW_{12} и SiMo_{12} [176, 177]. Установлено, что весь адсорбированный пиридин находится в виде иона $C_5\text{H}_5\text{NH}^+$, т. е. кислотность ГПК имеет бренстедовскую природу. Количество пиридина, приходящееся на одну молекулу ГПК, равно основности ГПА и не зависит от того, что часть ГПА недоступна для паров пиридина. Таким образом в реакцию с пиридином вступают не только поверхностные протоны, но и протоны, которые принадлежат ГПА, находящимся в объеме образца, аналогично реакции в растворах [176]. Кислотность кристаллических ГПК исследована мало; по имеющимся данным [107, 176], кислотность ГПК в твердом состоянии и в растворах одинаково зависит от их состава.

При 200—250°С $H_3PMo_{12}O_{40}$ восстанавливается водородом. При последующей обработке молекулярным кислородом восстановленная форма окисляется до исходного состояния. Такие окислительно-восстановительные превращения PMo_{12} протекают полностью обратимо при присоединении (в процессе восстановления) двух электронов на молекулу ГПК, но становятся необратимыми при глубине восстановления пять электронов [176]. На этом примере видна аналогия окислительно-восстановительных свойств твердых ГПК со свойствами ГПК-*n* в растворах (см. гл. III).

Имеется несколько новых работ, посвященных применению ГПК в гетерогенном кислотном и окислительном катализе и исследованию механизма их каталитического действия. ГПК-W, подобно цеолитам, катализируют конверсию метанола в углеводороды [179]. Такие реакции представляют большой интерес в связи с проблемой получения искусственного жидкого топлива на основе СО и H_2 . В присутствии PW_{12} в проточном реакторе при 245—357°С и атмосферном давлении образуется смесь олефинов и алканов от C_1 до C_7 , а также следы СО и CO_2 . При 245°С в ней содержится 43% бутан-бутиленовой и 27% пентан-пентеноевой фракций. Селективность по этим продуктам снижается с ростом температуры. Предполагается механизм, который аналогичен механизму соответствующих реакций в присутствии суперкислот в растворах



Очень активным катализатором алкилирования бензола пропиленом (первой стадии кумольного процесса получения фенола и ацетона) является 40% $H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$ [173].



Реакция протекает при 150°С, $15 \cdot 10^2$ кПа и $[C_6H_6]/[C_3H_6] = 4$ с селективностью по изопропилбензолу 72,5% при конверсии пропилена 97,5%. Продолжительность работы катализатора составляет 500 ч. Диизопропилбензол возвращается на переалкилирование. ГПК SiW_{12} имеет практически одинаковые показатели с алюмосиликатным катализатором — одним из лучших гетерогенных катализаторов реакции (30). Однако последний работает в более жестких условиях (300°С и $3 \cdot 10^3$ кПа). В процессе алкилирования катализаторы постепенно закоксовываются и требуют регенерации; кокс выжигают в токе воздуха. Алюмосиликатный катализатор после регенерации имеет прежнюю активность и стабильность; ГПК не выдерживает жестких условий регенерации — она дегидратируется и необратимо теряет активность. Этот пример показывает актуальность разработки новых методов регенерации катализаторов на основе ГПК, не приводящих к снижению их активности.

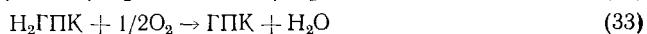
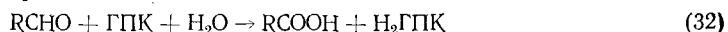
Проточным методом исследована кинетика дегидратации изопропанола в присутствии ГПК [176]. Стационарная скорость реакции при 100°С, отнесенная к поверхности катализатора, снижается в следующем ряду ГПК: $PW_{12} > SiW_{12} > PW_{10}V_2 > PMo_{12} > PMo_{10}V_2 \approx SiMo_{12}$, а для солей: $H_3PW_{12}O_{40} > Na_3HPW_{12}O_{40} > Na_3PW_{12}O_{40}$. Катализическая активность ГПК хорошо коррелирует с их константами диссоциации в ацетоне (табл. 1).

Изучен механизм окисления метакролеина ($RCHO$) в метакриловую кислоту в присутствии паров воды ($p_{H_2O} \approx 40$ кПа) при 280—300°С [176]. Катализаторами служили массивные ГПК и их соли. Наиболее

активными и селективными оказались ГПК-Мо (PMo_{12} , SiMo_{12}) и их Cu^{II} и Cs -соли. Соединения W^{VI} обладают меньшей активностью и селективностью. В проточном реакторе при 300°C в присутствии PMo_{12} реакция протекает с селективностью 74,4% при конверсии субстрата 16,6%. Образуется также уксусная кислота (2,3%), CO (11,9%) и CO_2 (11,4%). Вода играет важную роль в данной реакции: в отсутствие воды селективность и конверсия значительно ниже. Процесс идет в соответствии с кинетическим уравнением:

$$-\frac{d[\text{RCHO}]}{dt} = kp_{\text{RCHO}}^{(0,6-1,0)} p_{\text{O}_2}^{(0-0,2)} p_{\text{H}_2\text{O}}^0 \quad (31)$$

Селективность процесса после прекращения подачи O_2 в условиях стационарной активности катализатора практически не изменяется. Это свидетельствует о протекании реакции по окислительно-восстановительному механизму через стадии:



Из кинетического уравнения (31) следует, что лимитирующей является стадия (32). Механизм (32), (33) подкрепляется также наличием быстрого обмена ^{18}O между акролеином и PMo_{12} при 300°C [176].

В принципе с использованием ГПК возможно осуществление бифункционального окислительного и кислотного катализа, но эта интересная область применения ГПК пока изучена слабо. Установлено, что при окислении метакролеина наряду с окислительными свойствами ГПК существенную роль играет и их кислотность. Это подтверждается отравлением катализатора добавками пиридина [176]. Бифункциональный катализ ГПК, вероятно, имеет место в реакции окислительной гидратации пропилена в ацетон [180].

В числе новых перспективных, но еще мало изученных направлений использования ГПК в гетерогенном катализе, следует отметить их применение для синтеза катализаторов заданного состава. При этом все или часть компонентов катализатора могут быть включены в состав гетерополикомплекса в виде лигандов, центральных атомов или внешнесферных катионов. Далее комплекс наносится на носитель и подвергается химической или термической обработке для получения конечного катализатора. Данный метод имеет существенные преимущества перед последовательным нанесением компонентов. Он уменьшает число стадий в процессе приготовления катализатора и обеспечивает очень тесное смешение компонентов (вплоть до смесей на молекулярном уровне), начиная с гетерополикомплекса, что сделать другими методами много труднее, а часто и невозможно. В этой связи интересны работы [181, 182], в которых обнаружено образование ГПК на поверхности твердого носителя в процессе синтеза гетерогенных катализаторов традиционными методами. Так, окисный кремниймолибденовый катализатор для окисления пропилена, полученный распылительной сушкой суспензии аэросила в растворе парамолибдата аммония, содержит кремнемолибденовую кислоту, которая и определяет активность катализатора в окислении пропилена. Полученная ГПК устойчива до $500-600^\circ\text{C}$ за счет стабилизации поверхностью SiO_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Матвеев К. И. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 862.
2. Матвеев К. И., Кожевников И. В. Там же, 1980, т. 21, с. 1189.
3. Гетерополикислоты, синтез, свойства, применение в катализе. Библиографический указатель № 24355. Литература с 1961 по 1978 г. Новосибирск: ГПНТБ СО АН СССР, 1979.
4. Исследование свойств и прим. гетерополикислот в катализе. Новосибирск, 1978.
5. VII Int. Congress on Catalysis. Preprints. Tokyo, 1980.
6. Кожевников И. В., Матвеев К. И. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 1231.
7. Otake M., Onada T. Shokubai, 1976, v. 18, p. 169. РЖХим., 14B1175, 1977.
8. Казанский Л. П., Горченкова Е. А. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1137.
9. Weakley T. J. R. Structure and Bonding, 1974, v. 18, p. 131.

- 10. *Tsigdinos G. A.* Topics Current Chem., 1978, v. 76, p. 1.
- 11. Алимарин И. П. и др. Ж. анал. химии, 1980, т. 35, с. 2000.
- 12. Дорохова Е. Н., Алимарин И. П. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 930.
- 13. Руденко В. К. Коорд. химия, 1979, т. 5, с. 307.
- 14. *Pope M. T.* Amer. Soc., Polym. Prepr., 1972, v. 13, p. 787.
- 15. *Nikitina E. A.* Гетерополисоединения. М.: Госхимиздат, 1962.
- 16. *Souchay P.* Polyanions et polycations. Paris: Gauthier-Villars, 1963.
- 17. Бабко А. К., Пятницкий И. В. Количеств. анализ. М.: Высшая школа, 1962, с. 238.
- 18. Алимарин И. П., Моросанова С. А. и др. В кн.: Исследование свойств и применение гетерополикислот в катализе. Новосибирск, 1978, с. 18.
- 19. *Crouch S. R., Malmstadt H. V.* Anal. Chem., 1967, v. 39, p. 1084.
- 20. Яцимирский К. Б. и др. Ж. анал. химии, 1970, т. 25, с. 324.
- 21. Сергиенко В. С., Порай-Кошиц М. А., Юрченко Э. Н. В кн.: Исследование свойств и применение гетерополикислот в катализе. Новосибирск, 1978, с. 115.
- 22. Сергиенко В. С., Порай-Кошиц М. А., Федотов М. А., Юрченко Э. Н., Кузнецова Л. И. Ж. структ. химии, 1977, т. 18, с. 976.
- 23. *Tsigdinos G. A., Hallada C. J.* Inorg. Chem., 1968, v. 7, p. 437.
- 24. Бабад-Захряпин А. А., Горбунов Н. С., Изв. АН СССР, 1962, с. 1870.
- 25. Бабад-Захряпин А. А. Ж. неорган. химии, 1958, т. 3, с. 1970.
- 26. Levy H. A., Agron P. A., Danford M. D. J. Chem. Phys., 1959, v. 30, p. 1486.
- 27. Казанский Л. П. и др. Докл. АН СССР, 1973, т. 209, с. 141.
- 28. Казанский Л. П. и др. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 502.
- 29. Юрченко Э. Н., Шуйский С. И. В кн.: Исследование свойств и применение гетерополикислот в катализе. Новосибирск, 1978, с. 150.
- 30. Шуйский С. И., Юрченко Э. Н. Там же, с. 161.
- 31. Lange G., Hahn H., Dehncke K. Z. Naturforsch., 1969, B. 24B, S. 1498.
- 32. O'Donnell S. E., Pope M. T. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, p. 2290.
- 33. Казанский Л. П. и др. Докл. АН СССР, 1977, т. 233, с. 152; т. 234, с. 1376.
- 34. Федотов М. А., Максимовская Р. Н. Там же, 1978, т. 240, с. 128.
- 35. Baker M. C., Lyons P. A., Singer S. J. J. Phys. Chem., 1955, v. 59, p. 1074.
- 36. Fournie M., Massart R. Compt. rend., 1974, t. 279C, p. 875.
- 37. Спицын А. С., Спицын В. И. В кн.: Исследование свойств и применение гетерополикислот в катализе. Новосибирск, 1978, с. 28.
- 38. Courtin P. Rev. Chim. Mineral., 1971, t. 8, p. 221.
- 39. Pettersson L. Chem. Scripta, 1975, v. 7, p. 145.
- 40. Кожевников И. В. и др. Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, с. 2213.
- 41. Куликов С. М., Кожевников И. В. Там же, 1981, с. 498.
- 42. Souchay P., Chauveau F., Courtin P. Bull. soc. chim. France, 1968, p. 2384.
- 43. Courtin P. Rev. Chim. Mineral., 1971, t. 8, p. 75.
- 44. Кожевников И. В. и др. Коорд. химия, 1978, т. 4, с. 952.
- 45. Souchay P., Courtin P. Compt. rend., 1970, t. 270, C, p. 1714.
- 46. Нурлыбаев И. Н., Молчанова О. А., Кентаева М. М., Ильясова А. К. В кн.: Исследование свойств и применение гетерополикислот в катализе. Новосибирск, 1978, с. 79.
- 47. Courtin P., Chauveau F., Souchay P. Compt. rend., 1964, t. 258, p. 1247.
- 48. Smith D. P., Pope M. T. Inorg. Chem., 1973, v. 12, p. 331.
- 49. Pope M. T., Papaconstantinou E. Ibid., 1967, v. 6, p. 1147.
- 50. Varga G. M., Papaconstantinou E., Pope M. T. Ibid., 1970, v. 9, p. 662.
- 51. Спицын В. И., Быковская Ю. И. Докл. АН СССР, 1955, т. 104, с. 256.
- 52. Marcus G., Rusu M., Liteanu V. Stud. Univ. Bades-Bolyai Chem., 1977, v. 22, p. 19; РЖХим., 5Б903, 1978.
- 53. Salamon-Bertho G. Rev. Chim. Mineral., 1972, t. 9, p. 683.
- 54. Souchay P., Salamon-Bertho G. Compt. rend., 1972, t. 274 C, p. 1677.
- 55. Dauzonne D., Fournier M. Ibid., 1974, t. 279 C, p. 37.
- 56. Буров Ю. В., Кожевников И. В., Матвеев К. И., Беляев В. Д. Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, с. 1469.
- 57. Кузнецова Л. И., Детушева Л. Г. и др. В кн.: Исследование свойств и применение гетерополикислот в катализе. Новосибирск, 1978, с. 100.
- 58. Mellström R., Ingri N. Acta Chem. Scand., 1974, c. 28A, p. 703.
- 59. Hunt R. W., Hargis L. S. Anal. Chem., 1977, v. 49, p. 779.
- 60. Beckwith P. M., Scheeline A., Crouch S. R. Ibid., 1975, v. 47, p. 1930.
- 61. Stade H. Z. anorg. allgem. Chem., 1978, B. 446, S. 5.
- 62. Papaconstantinou E., Dimoticali D., Politou A. Inorg. Chim. Acta, 1980, v. 46, p. 155.
- 63. Моросанова С. А., Колли Н. Я. В кн.: Исследование свойств и применение гетерополикислот в катализе. Новосибирск, 1978, с. 215.
- 64. Pope M. T. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 1973.
- 65. Papaconstantinou E., Pope M. T. Ibid., 1967, v. 6, p. 1152; 1970, v. 9, p. 667.
- 66. Казанский Л. П. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 274.
- 67. Вайнберг З. М., Даин Б. Я. общ. химии, 1948, т. 18, с. 1037.
- 68. Strickland J. D. H. J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 862.
- 69. Алимарин И. П. и др. Докл. АН СССР, 1956, т. 106, с. 61.
- 70. Pope M. T., Varga G. M. Inorg. Chem., 1966, v. 5, p. 1249.
- 71. Launay J. P., Massart R., Souchay P. J. Less-Common Met., 1974, v. 36, p. 139.
- 72. Fruchart J.-M., Souchay P. Compt. rend., 1968, t. 266, C, p. 1571.
- 73. Спицын В. И. и др. Докл. АН СССР, 1978, т. 243, с. 426.
- 74. Чуваев В. Ф., Попов К. И., Спицын В. И. Там же, 1978, т. 243, с. 973.

75. Prados R. A., Meiklejohn P. T., Pope M. T. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, v. 96, p. 1263.
 76. Prados R. A., Pope M. T. *Inorg. Chem.*, 1976, v. 15, p. 2547.
 77. Казанский Л. П., Федотов М. А. и др. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, с. 372.
 78. Максимовская Р. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1980.
 79. Максимовская Р. И., Федотов М. А., Мастихин В. М. В кн.: Исследование свойств и применение гетерополикислот в катализе. Новосибирск, 1978, с. 52.
 80. Тарасова Н. С. и др. Ж. неорган. химии, 1981, т. 26, с. 625.
 81. Одяков В. Ф., Кузнецова Л. И., Матвеев К. И. Там же, 1978, т. 23, с. 457.
 82. Шахова З. Ф., Моторкина Р. К. Ж. общей химии, 1956, т. 26, с. 2663.
 83. Кокорин А. И. Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР, 1958, т. 8(11), с. 88; РЖХим., 67244, 1958.
 84. Baker L. C. W., Simmonds V. E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, v. 81, p. 4744.
 85. Неген Ван Чеу, Полотебнова Н. А. Ж. неорган. химии, 1973, т. 18, с. 2189.
 86. Кузнецова Л. И., Юрченко Э. Н., Максимовская Р. И., Кирик Н. П., Матвеев К. И. Коорд. химия, 1977, т. 3, с. 51.
 87. Кузнецова Л. И., Юрченко Э. Н. и др. Там же, 1976, т. 2, с. 67.
 88. Справочник химика, т. 3. М.—Л.: Химия, 1964.
 89. Urabe K. и др. VII Int. Congress on Catalysis. Preprints. Tokyo, 1980, C14.
 90. Stonehart P., Koren J. G., Brinen J. S. *Anal. Chem. Acta*, 1968, v. 40, p. 65.
 91. Savinov E. N., Saidkhannov S. S., Parmon V. N., Zamaraev K. J. *React. Kinet. Catal. Letters*, 1981, v. 17, p. 407.
 92. Kuznetsova L. I., Matveev K. I. Ibid., 1975, v. 3, p. 305.
 93. Юрченко Э. Н. В кн.: Исследование свойств и применение гетерополикислот в катализе. Новосибирск, 1981, с. 39.
 94. Кожевников И. В. и др. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 619.
 95. Britton H. T. *S. J. Chem. Soc.*, 1934, № 11, p. 1842.
 96. Sheldon R. A., Kochi J. K. *Adv. Catal.*, 1976, v. 25, p. 272.
 97. Кожевников И. В., Куликов С. М., Тарабанько В. Е., Матвеев К. И. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, с. 892.
 98. Кузнецова Л. И., Бердников В. М., Юрченко Э. Н., Матвеев К. И., Кирик Н. П. В кн.: Исследование свойств и применение гетерополикислот в катализе. Новосибирск, 1978, с. 197.
 99. Бердников В. М., Кузнецова Л. И., Матвеев К. И., Кирик Н. П., Юрченко Э. Н. Коорд. химия, 1979, т. 5, с. 78.
 100. Кожевников И. В. и др. Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, с. 2428.
 101. Добош Д. Электрохимические константы. М.: Мир, 1980.
 102. Лебедева Л. И. Вестн. ЛГУ, сер. физ.-хим., 1976, № 4, с. 128.
 103. Полотебнова Н. А. и др. Ж. неорган. химии, 1976, т. 21, с. 2745.
 104. Hallada C. J., Tsigdinos G. A., Hudson B. S. *J. Phys. Chem.*, 1968, v. 72, p. 4304.
 105. Чубаев В. Ф. Дисс. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1975.
 106. Казанский Л. П. В кн.: Исследование свойств и применение гетерополикислот в катализе. Новосибирск, 1978, с. 129.
 107. Чубаев В. Ф., Полов К. И., Спицын В. И. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, с. 892.
 108. Курбатова Л. Д., Ивакин А. А., Воронова Э. М. Коорд. химия, 1975, т. 1, с. 1481.
 109. Ивакин А. А., Курбатова Л. Д. Ж. неорган. химии, 1978, т. 23, с. 2545.
 110. Кожевников И. В., Куликов С. М., Матвеев К. И. В кн.: Исследование свойств и применение гетерополикислот в катализе. Новосибирск, 1978, с. 182.
 111. Казанский Л. П., Спицын В. И. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, с. 140.
 112. Куликов С. М., Кожевников И. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1982, с. 492.
 113. Porcham W., Engelbrecht A. Z. *Phys. Chem. (Leipzig)*, 1971, B, 248, S. 177.
 114. Матвеев К. И., Ильинич Г. Н., Еременко Н. К., Рачковская Л. Н., Масалутов Р. М., Максимов С. М. Авт. свид. СССР 492296 (1975); Бюлл. изобр., № 43, 1975.
 115. Кожевников И. В., Симагина В. И., Варнакова Г. В., Матвеев К. И. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 506.
 116. Матвеев К. И., Рачковская Л. Н., Кожевников И. В. В кн.: Исследование свойств и применение гетерополикислот в катализе. Новосибирск, 1978, с. 220.
 117. Матвеев К. И., Кожевников И. В., Рачковская Л. Н., Симагина В. И., Варнакова Г. В. В кн.: Катализаторы процессов получения и превращения сернистых соединений. Новосибирск, 1979, с. 177.
 118. Матвеев К. И., Кожевников И. В. Всес. совещ. «Катализитические методы глубокого обессеривания газов с утилизацией серы и ее соединений». Тезисы докл. Баку, 1980, с. 3.
 119. Тарабанько В. Е., Кожевников И. В., Матвеев К. И., Сидельников В. Н. В кн.: Механизм катализитических реакций. Материалы III Всес. конф. Новосибирск, 1982, ч. 2, с. 23.
 120. Городецкая Т. А., Кожевников И. В., Матвеев К. И. Там же, с. 17.
 121. Chesler A. W. *J. Org. Chem.*, 1970, v. 35, p. 1897; *Chem. Commun.*, 1969, p. 352.
 122. Otake M. J. *Synth. Org. Chem. Japan*, 1981, v. 39, p. 385.
 123. Eberson L., Wistrand L.-G. *Acta Chem. Scand.*, 1980, v. 34 B, p. 349.
 124. Рейбель И. М., Санду А. Ф. Нефтехимия, 1978, т. 18, с. 647.
 125. Голландский пат. 6613479 (1967); С. А., 1967, v. 67, 7312.
 126. Англ. пат. 1136923 (1968); РЖХим., 1H59, 1970.
 127. Пат. ГДР 96233 (1973); РЖХим., 9H28, 1974.
 128. Толстиков Г. А. Реакции гидроперекисного окисления. М.: Наука, 1976.

129. Кожевников И. В., Куликов С. М. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 956.
130. Sheldon R. A. J. Mol. Catal., 1980, v. 7, p. 107.
131. Sapunov V. N. Ibid., 1980, v. 7, p. 149.
132. Sheldon R. A. Recl. trav. Chim., 1973, v. 92, p. 253, 367.
133. Куликов С. М., Кожевников И. В. Кинетика и катализ, в печати.
134. Матвеев К. И. В кн.: Исследование свойств и применение гетерополикислот в катализе. Новосибирск, 1978, с. 3.
135. Кожевников И. В., Тарабанько В. Е., Куликов С. М., Матвеев К. И. Всес. конф. по механизму каталитических реакций. Тезисы докл. М.: Наука, 1978, т. 1, с. 104.
136. Моисеев И. И. π-Комплексы в жидкостном окислении олефинов. М.: Наука, 1970.
137. Maitlis P. M. The Organic Chemistry of Palladium. N. Y.: Acad. Press, 1971.
138. Tsuji J. Organic Synthesis with Palladium Compounds. Berlin: Springer — Verlag, 1980.
139. Кожевников И. В. и др. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 940.
140. Кожевников И. В., Тарабанько В. Е., Матвеев К. И. Там же, 1980, т. 21, с. 947.
141. Матвеев К. И., Жижина Е. Г. и др. Там же, 1977, т. 18, с. 380.
142. Городецкая Т. А., Пай З. П., Матвеев К. И. В кн.: Исследование свойств и применение гетерополикислот в катализе. Новосибирск, 1978, с. 249.
143. Одяков В. Ф., Матвеев К. И., Литвиненко Н. Л. Там же, с. 233.
144. Чернышкова Ф. А., Мушенко Д. В., Гвоздовский Г. Н., Романова Л. Н., Одяков В. Ф., Матвеев К. И., Федорова В. И. Там же, с. 229.
145. Cihova M., Hrushovsky M., Vojtka J. Petrochemia, 1979, v. 19, p. 97.
146. Kozhevnikov I. V., Taraban'ko V. E., Matveev K. I., Vardanyan V. D. React. Kinet. Catal. Letters, 1977, v. 7, p. 297.
147. Лихолобов В. А., Волхонский М. Г., Ермаков Ю. И., Матвеев К. И., Кузнецова Л. И. Авт. свид. СССР, 504754 (1976); Бюлл. изобр., № 8, 1976.
148. Кожевников И. В. и др. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, с. 1347.
149. Рачковская Л. Н., Матвеев К. И., Ильинич Г. Н., Еременко Н. К. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 1040.
150. Mennenga H. U., Rudenkov A. I., Matveev K. I., Kozhevnikov L. V. React. Kinet. Catal. Letters, 1976, v. 5, p. 401.
151. Руденков А. И., Менненга Г. У., Рачковская Л. Н., Матвеев К. И., Кожевников И. В. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 915.
152. Taraban'ko V. E. и др. React. Kinet. Catal. Letters, 1978, v. 8, p. 77.
153. Тарабанько В. Е. и др. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 1160.
154. Пат. ГДР 107253 (1974); РЖХим., 14Н132, 1975.
155. Мак Киллон А., Тэйлор Э. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1462.
156. Пат. США 3884984 (1975); РЖХим., 9Н37, 1976.
157. Лихолобов В. А., Гусевская Е. В., Ермаков Ю. И. Авт. свид. СССР 701985 (1979); Бюлл. изобр., № 45, 1979.
158. Gorodetskaya T. A., Kozhevnikov I. V. и др. Kinet. Catal. Letters, 1981, v. 16, p. 17.
159. Арзамаскова Л. Н. и др. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 1068.
160. Гусевская Е. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1980.
161. Рудаков Е. С., Кожевников И. В. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 707.
162. Боресков Г. К., Дзисько В. А. и др. Хим. пром-сть, 1961, № 2, с. 23.
163. Пат. США 2173187 (1939).
164. Японск. пат. 50—35051, 50—35052, 50—35053 (1975); РЖХим., 24Н23; 24Н24; 24Н25; 1976.
165. Пат. США 3644497 (1972); РЖХим., 1Н36, 1973.
166. Кожевников И. В. Авт. свид. СССР, 676317 (1979); Бюлл. изобр. № 28, 1979.
167. Куликов С. М., Кожевников И. В. Изв. АН СССР, сер. хим., в печати.
168. Пат. США 3187082 (1965); РЖХим., 13Н1137, 1966.
169. Kozhevnikov I. V., Maslikhin V. M., Matveev K. I., Kirichenko G. N., Churkin Yu. I., Glazunova V. I. React. Kinet. Catal. Letters, 1977, v. 7, p. 291.
170. Izumi Y., Hayashi K. Chem. Letters, 1980, p. 787.
171. Пат. США 2425096 (1947).
172. Чубаев В. Ф., Гасанов А. И., Спицын В. И. Авт. свид. СССР 550373 (1977); Бюлл. изобр., № 10, 1977.
173. Бахши-Заде А. А., Смирнова Н. А., Шендерова Р. И. В кн. Нефтехимические синтезы. Баку, 1976, вып. 3, с. 88.
174. Эйдус Я. Т. Успехи химии, 1947, т. 16, с. 599.
175. Yamataga T., Nakatomi S. J. Catal., 1975, v. 37, p. 142.
176. Misono M. и др. VII Int. Congress on Catalysis. Preprints. Tokyo, 1980, B27.
177. Furuta M., Sakata K., Misono M., Yoneda Y. Chem. Letters, 1979, № 1, p. 31.
178. Попов К. И., Чубаев В. Ф., Спицын В. И. Ж. неорган. химии, 1981, т. 26, с. 952.
179. Ono Y., Mori T., Keii T. VII Int. Congress on Catalysis. Preprints. Tokyo, 1980, C12.
180. Niijima H., Saito Y., Echigoya E. Ibid., C13.
181. Shokhireva T. K. и др. React. Kinet. Catal. Letters, 1980, v. 14, p. 77.
182. Chumachenko N. N. и др. Ibid., 1980, v. 14, p. 87.

Институт катализа
СО АН СССР,
Новосибирск