

УДК 541.128.13.027*2

ПРИМЕНЕНИЕ ДЕЙТЕРИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЕТЕРОГЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО КАТАЛИЗА

Гудков Б. С.

Рассмотрено применение дейтерия для исследования механизма гетерогенно-каталитических органических реакций и адсорбции органических молекул на поверхности, для изучения структуры активных центров и свойств катализаторов, а также других аспектов катализа. Показаны возможности использования данных, полученных путем измерения скорости дейтерообмена, анализа изотопного распределения продуктов и определения кинетических изотопных эффектов.

Библиография — 168 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	517
II. Скорость дейтерообмена	517
III. Изотопное распределение	523
IV. Кинетический изотопный эффект	528

I. ВВЕДЕНИЕ

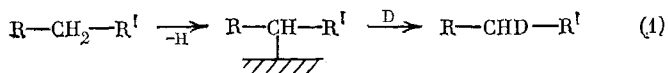
В настоящее время для исследований в области гетерогенного катализа характерно повышенное внимание к механизму реакций. Среди многочисленных методов, применяемых для решения связанных с этим вопросов, не последнее место занимают изотопные методы, в частности основанные на использовании дейтерия. Применение дейтерия в катализе началось еще в 30—40-е годы в известных работах братьев Фаркаш, Гринхефа и Поляни. Однако широко и всесторонне его стали использовать только после появления в 50-е годы цикла основополагающих, ставших уже классическими исследований Кембола (см. [1]). В имеющихся обзорах [2—4] обобщен большой литературный материал, однако нигде систематически не рассмотрены методические приемы, помогающие посредством введения дейтериевой метки установить механизм той или иной гетерогенно-каталитической реакции. Между тем число работ по катализу с использованием дейтерия непрерывно растет, и попытка подобной систематизации, предпринятая в настоящем обзоре, представляется достаточно актуальной. Вследствие ограниченности объема обзора мы рассмотрим только область органического гетерогенного катализа.

Можно выделить три основных способа применения дейтерия для изучения органических гетерогенно-каталитических реакций: 1) измерение скорости дейтерообмена соединений, участвующих в реакции, часто в сопоставлении со скоростью их основного превращения; 2) анализ изотопного распределения в исходных или конечных продуктах каталитического превращения; 3) измерение кинетических изотопных эффектов при замене водорода на дейтерий в одном или нескольких компонентах реакционной смеси. В зависимости от специфики изучаемой каталитической системы каждый из этих способов может применяться в различных вариантах.

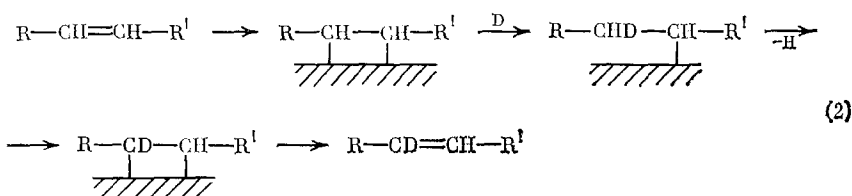
II. СКОРОСТЬ ДЕЙТЕРООБМЕНА

Известно, что гетерогенно-каталитическая реакция включает более чем одну элементарную стадию. При изучении механизма реакции всегда возникает вопрос, какая из стадий является самой медленной. Если в реакции участвует водород, важную информацию об этом может дать

измерение скорости дейтерообмена исходных соединений. В процессе дейтерообмена должна разрушиться связь с атомом водорода и возникнуть новая связь с атомом дейтерия. В случае насыщенных углеводородов основным путем разрыва связи C—H при дейтерообмене является диссоциативная адсорбция на катализаторе:



У ненасыщенных соединений имеется еще и другой путь, а именно, присоединение атома дейтерия по кратной связи с образованием полугидрированной формы и последующим отщеплением атома водорода:



Поскольку диссоциативная адсорбция или образование полугидрированной формы могут выступать в качестве составной части и других превращений углеводородов, например дегидрирования или гидрирования, то сопоставление скорости дейтерообмена (1) или (2) со скоростью исследуемой реакции помогает установить лимитирующую стадию.

1. Определение скорости дейтерообмена

Таким образом, возникает задача правильной оценки скорости дейтерообмена. Если реакция протекает в статической системе, пользуются уравнениями Кембола [1]:

$$k_0 = \frac{100 - d_{0,\infty}}{t} \ln \frac{100 - d_{0,\infty}}{d_0 - d_{0,\infty}} \quad (3)$$

где k_0 — начальная скорость расходования недейтерированных органических молекул, d_0 — доля (в процентах) недейтерированных молекул к моменту времени t , $d_{0,\infty}$ — их равновесная процентная доля, и

$$k_\varphi = \frac{\varphi_\infty}{t} \ln \frac{\varphi_\infty - \varphi_0}{\varphi_\infty - \varphi} \quad (4)$$

где k_φ — число атомов дейтерия, входящих в 100 молекул органического соединения за единицу времени: $\varphi = \sum_{i=1}^n i d_i$ (d_i — доля органических молекул C_mH_n , содержащих i атомов дейтерия); φ_0 — начальное, а φ_∞ — равновесное значение φ , равное

$$\varphi_\infty = \frac{100n \cdot 2y}{n + 2y}$$

(y — отношение начальных молярных концентраций D_2 и C_mH_n).

Если, как это чаще всего бывает, начальное содержание дейтерия в органической молекуле равно нулю ($\varphi_0 = 0$), а газообразный дейтерий находится в системе в избытке, так что $d_{0,\infty} \approx 0$, то уравнения (3) и (4) упрощаются и приобретают соответственно вид

$$k_0 = \frac{100}{t} \ln \frac{100}{d_0}$$

и

$$k_\varphi = \frac{\varphi_\infty}{t} \ln \frac{\varphi_\infty}{\varphi_\infty - \varphi}$$

Построив графики зависимости $\ln d_0$ от t и $\ln(\varphi_\infty - \varphi)$ от t , по наклону прямых можно найти величины k_0 и k_φ соответственно.

Из уравнения (3) видно, что k_0 имеет размерность обратного времени, т. е. это относительная величина, показывающая, какая доля молекул (в процентах) подвергается обмену в единицу времени. Скорость исчезновения недейтерированных молекул можно получить, умножив $k_0/100$ на концентрацию органического соединения. Точно так же из k_φ получают и скорость вхождения дейтерия в органические молекулы. Величины k_0 и k_φ могут не совпадать, поскольку на дейтерий могут одновременно заменяться несколько атомов водорода одной органической молекулы. Отношение

$$M_D = k_\varphi/k_0 \quad (5)$$

характеризует степень множественности, или глубину обмена, т. е. число атомов D, входящих в одну органическую молекулу за один акт реакции.

Изотопный обмен является реакцией первого порядка по изотопу [5], т. е. в любой заданной исходной смеси, подвергающейся дейтерообмену в статической системе, скорость расходования водородсодержащих молекул и газообразного дейтерия описывается уравнением первого порядка (3). Вместе с тем вид кинетического уравнения, описывающего скорость дейтерообмена в зависимости от концентрации компонентов реакции, определяется механизмом конкретного процесса. Чаще всего с ростом концентрации углеводородных молекул скорость обмена увеличивается, а рост концентрации дейтерия приводит к замедлению дейтерообмена [2].

Оценка скорости дейтерообмена в проточно-циркуляционной системе имеет некоторые особенности. В отличие от обычных реакций, где происходит химическое превращение, при дейтерообмене однажды прореагировавшая молекула не «выводится из игры», а может подвергнуться новым актам изотопного обмена. Тогда экспериментально определяемая степень превращения (обмена) окажется заниженной. Поэтому в обычную формулу для расчета скорости реакции в случае проточно-циркуляционной системы вводят поправку, учитывающую возможность такого повторного обмена [6]:

$$r_{об} = \frac{u_0 x_{об} M_{ср}}{g M_D}$$

Здесь u_0 — скорость потока обменивающихся молекул; $x_{об}$ — степень обмена, равная $(100 - d_0)/100$; g — навеска катализатора, $M_{ср}$ — среднее число атомов D в обменивавшихся молекулах после опыта; M_D — число атомов D, входящих в одну молекулу за один акт обмена.

Величину $M_{ср}$ легко определить по результатам масс-спектрального анализа продуктов, а M_D находят по формуле (5). Следует учитывать, что при расчете k_φ и k_0 , входящих в формулу (5), величины d_0 и φ определяют в данном случае лишь в двух точках — начальной и в момент времени t , и потому точность оценки может быть невелика. Для повышения точности можно поставить специальные опыты, однако чаще всего скорости обмена и основной реакции различаются достаточно сильно и вопрос о преобладании того или другого из этих процессов не вызывает сомнения.

Способы определения скорости обмена при наличии в молекуле неравноценных по реакционной способности атомов водорода описаны ниже.

2. Применение данных о скорости дейтерообмена

Прежде всего рассмотрим на конкретных примерах, как путем сопоставления скоростей дейтерообмена и другой, одновременно протекающей, каталитической реакции можно получить сведения о механизме последней.

В работе [7] исследован механизм дегидрирования циклогексана и родственных реакций гидрирования бензола и циклогексена на никеле-

вом катализаторе с помощью дейтерия. Как оказалось, дейтерообмен циклогексана начинается при более низкой температуре и протекает значительно быстрее, чем его дегидрирование. Однако с ростом температуры скорость дегидрирования (которая в данном случае, в проточно-циркуляционной системе, пропорциональна степени превращения) возрастает, а значение скорости обмена, пройдя через максимум, падает (рис. 1), так что более быстрым процессом становится уже дегидрирование. Высокая скорость дейтерообмена в начале исследованного диапазона температур свидетельствует, очевидно, о том, что общая для обеих реакций стадия диссоциативной адсорбции не может лимитировать скорость дегидрирования. Увеличение температуры способствует дальнейшему превращению (дегидрированию) диссоциативно адсорбированного циклогексана и подавлению конкурентного процесса его де-

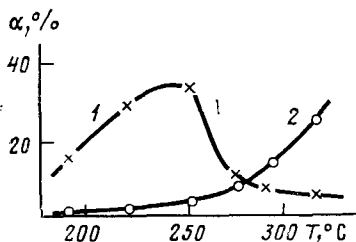


Рис. 1

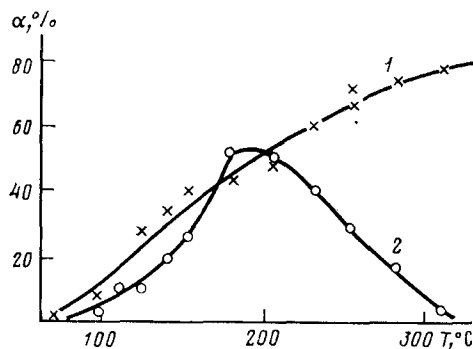


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость от температуры степеней (α) обмена (1) и дегидрирования (2) циклогексана на никелевом катализаторе [7]

Рис. 2. Зависимость от температуры степеней (α) обмена (1) и гидрирования (2) бензола на никелевом катализаторе [7]

сорбции с заменой отщепленных атомов H на D (т. е. замедляет дейтерообмен). Вследствие этого происходит обращение соотношения скоростей обмена и дегидрирования циклогексана. Подобное явление наблюдалось и при дейтерообмене ряда парафиновых углеводородов на никеле в условиях их гидрогенолиза и дегидроциклизации [8].

Скорость дейтерообмена потенциального промежуточного продукта этой реакции, циклогексена, в тех же условиях крайне мала и намного меньше скорости его гидрирования [7]. Можно полагать, что адсорбция циклогексена (вероятно, с раскрытием двойной связи) является в данном случае практически необратимой, и образующееся промежуточное поверхностное соединение быстро подвергается дальнейшему превращению.

Дейтерообмен бензола, изученный как в проточно-циркуляционной [7], так и в статической [9] системах, протекает быстрее, чем его гидрирование. Однако сравнение температурных зависимостей скоростей обеих реакций (рис. 2) свидетельствует об их независимом протекании через разные поверхностные промежуточные формы.

Анализ полученных закономерностей с привлечением кинетических, адсорбционных и других данных позволил разработать достаточно убедительную общую схему механизма превращений в системе бензол — циклогексан на никелевом катализаторе [7]. Аналогичные выводы, полученные путем сравнения скоростей обмена и дейтерирования, сделаны и для реакции с участием толуола [10].

Можно указать ряд других работ, в которых сопоставление скоростей дейтерообмена и химического превращения позволило получить ценные сведения о механизме изучаемых процессов. Такие данные получены для реакций гидрирования этилена на Al_2O_3 [11], пропилена на родии [12], изопрена на палладии [13], бензола на ряде металлов [14], окиси мезитила на палладии [15], дегидрирования ряда алканов на диоксиде

титана [16], *n*-декана на алюмо-платиновом [17] и платина-оловянном [18] катализаторах, изоамилена на кальций-никель-фосфатном катализаторе [6], превращения циклогексанола в циклогексанон на медно-магниевом катализаторе [19], гидрогенолиза тиофена на промышленном алюмо-никель-молибденовом катализаторе [20], для гидрирования и изомеризации гексенов на сульфидированном палладии [21], гидрогенолиза и изомеризации пропана и бутана на платине [22], *n*-пентана на никеле, платине [23], платина-свинцовом и платина-медном катализаторах [24], гидрогенолиза и дегидрогенизации циклогексана на платине и никеле [25], *цис-транс*-изомеризации и миграции двойной связи в бутиленах на никеле [26], а также для ряда других процессов.

Значительный интерес может представлять измерение скорости дейтерообмена не только исходных веществ, но и продуктов реакции. Так, высокая скорость обмена метана, образующегося при гидрогенолизе углеводородов на напыленных пленках железа [27] и на родий-иридиевых катализаторах [28], позволила отвергнуть предположение о лимитировании скорости этой реакции десорбцией ее продуктов. Однако имеются и противоположные данные, согласно которым скорость гидрогенолиза углеводородов на иридии, родии, рутении [29, 30] и на сплавах Pd—Ag [31] определяется именно скоростью стадии десорбции.

Измерение скорости дейтерообмена проводят не только для сравнения ее со скоростью исследуемого химического превращения с целью установления механизма процесса. Дейтерообмен оказался чувствительным инструментом для изучения самих катализаторов. Оценивая влияние на скорость дейтерообмена состава катализатора, его дисперсности, генезиса, обработки различными веществами и т. п., можно получить сведения о природе, структуре и свойствах активных центров катализатора. Так, с помощью дейтерообмена этилена удалось установить, что активными центрами катализаторов, содержащих хром в матрице оксида магния, являются ионы Cr^{2+} [32]. Дейтерообмен использован и для исследования ряда других оксидных катализаторов [33–36]. Измерение скорости дейтерообмена углеводородов позволило выяснить, как влияет температура предварительной обработки на активность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [37] и оксида бария [38] и получить данные об активных центрах этих катализаторов.

Во многих работах для исследования активных центров применяют обработку катализаторов различными веществами, главным образом серосодержащими, которые влияют на скорость дейтерообмена и других реакций органических молекул. Неодинаковое воздействие обработки сульфида молибдена сероводородом на гидрирование этилена и его обмен с C_2D_4 привело к выводу о существовании на поверхности этого катализатора двух типов активных центров [39], которые отличаются степенью координационной ненасыщенности атомов молибдена [40]. Подобные данные получены и для сульфида никеля [41]. Разные активные центры, ответственные за изомеризацию *n*-бутена и за дейтерообмен бензола и *n*-бутена, обнаружены и на поверхности оксида алюминия: первые включают Al_2^{3+} , а иногда также O_2^- , вторые — ионы O_2^- , отличающиеся от тех, которые участвуют в изомеризации [42]. Изучено влияние отравления катализатора Pt/ Al_2O_3 сероводородом, диоксидом серы и другими ядами на гидрирование, гидрогенолиз и дейтерообмен некоторых углеводородов [43, 44].

Изучение зависимости скорости дейтерообмена этана [45], циклопентана [46] и циклогексана [47] от дисперсности платины привело авторов разных работ к неоднозначным выводам, так что вопрос о структурной чувствительности этих реакций остается спорным. Отнесение реакции к тому или иному типу зависит, как полагают авторы [48], от степени превращения, и после достижения полного покрытия поверхности катализатора структурно чувствительная реакция может стать «структурно нечувствительной». Было выражено сомнение в правильности обычных методов определения структурной чувствительности каталитических реакций на металлах [49]; основанием для этого послужили

результаты исследования дейтерообмена 2,2-диметилбутана на платине и палладии.

Скорость дейтерообмена бензола, в отличие от скорости его гидрирования, оказалась неодинаковой на разных кристаллографических гранях монокристалла платины [50], что служит дополнительным аргументом в пользу различия механизма этих реакций [7].

Особенно широко используют измерение скорости дейтерообмена углеводородов в сравнении со скоростью других превращений при исследовании биметаллических катализаторов. Это обычно позволяет оценить роль кластерного и лигандного эффектов в таких системах.

Полагают [51–54], и это подтверждается расчетом [55] по методу Дальмона [56], что дейтерообмен происходит на кластерах меньшего размера, чем те, которые требуются для гидрогенолиза. Поэтому тот факт, что скорость гидрогенолиза углеводородов (разрыв связей C—C) сильнее зависит от состава сплавов Ni—Cu [51–53] и Pt—Au [54], чем скорость дейтерообмена (разрыв связей C—H), был воспринят как доказательство определяющей роли размера ансамблей, т. е. геометрического фактора, в этих и подобных системах. В последующих работах, выполненных с использованием дейтерообмена циклогексана и *n*-гексана на сплавах Ni—Cu [55], этана и неопентана на сплавах Ru—Cu и Ru—Ag [57], метана и неопентана на сплавах Pd—Au [58], подчеркивалось, однако, что наряду с геометрическим необходимо учитывать и электронный фактор. Уместно упомянуть, хотя бы выборочно, и некоторые другие работы, в которых для исследования каталитических свойств сплавов Pt—Re [56, 60], Pt—Ir, Ir—Os [60], Pt—Pd [61], Pd—Ni [62], Ni—Mo [63, 64], Ni—Cu [65], Pd—Ag [31] использован дейтерообмен различных углеводородов. Изотопный обмен между метаном и дейтерием предложено применять как метод определения состава поверхности платина-палладиевых сплавов [61].

Наконец, измерение скорости дейтерообмена можно использовать для оценки прочности связей C—H и реакционной способности атомов водорода различных групп в органических молекулах. Как оказалось, скорость дейтерообмена в ряду циклоалканов коррелирует с вычисленными квантовохимическими методами «индексами связи», характеризующими прочность связей C—H после адсорбции на никеле [66]. В циклоалканах реакционная способность всех водородных атомов примерно одинакова, что следует из линейного характера зависимости, построенной в координатах уравнения (4), в достаточно большом интервале значений

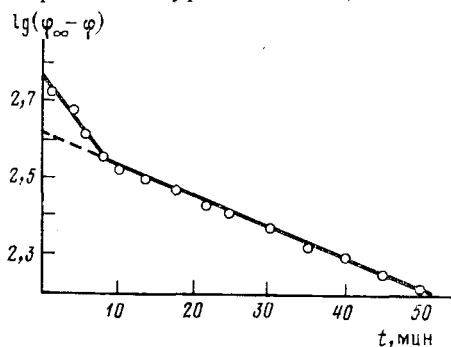


Рис. 3. Зависимость скорости дейтерообмена толуола от времени в координатах уравнения (4) [68]

степени обмена. Однако имеется множество соединений, в молекулах которых атомы водорода неравноценны. Такая неравноценность приводит к излому прямой, построенной в координатах уравнения (4), как показано на примере толуола на рис. 3.

Известен способ, позволяющий отдельно определить скорость обмена в каждой из групп [67]. Для начального участка кривой, изображенной на рис. 3, по уравнениям типа (4) находят величину k_{ϕ} , которая соответствует суммарной скорости обмена в группах А и В; $k_{\phi} = k_A + k_B$. Вторая часть кривой, после излома, отвечает обмену водорода в менее реакционноспособной группе В (обмен в группе А к этому моменту уже заканчивается). Из наклона второго участка по уравнению

$$k_B = \frac{\varphi_{B,\infty}}{t} \ln \frac{\varphi_{B,\infty} - \varphi_0}{\varphi_{\infty} - \varphi}$$

можно определить константу k_B для второй группы атомов; однако для

этого нужно знать величину $\varphi_{B,\infty}$, которая соответствует φ_∞ , но относится только к этой второй группе. Величину $\varphi_{B,\infty}$ вычисляют из соотношений

$$\varphi_\infty = \varphi_{A,\infty} + \varphi_{B,\infty}$$

$$\varphi_{A,\infty}/\varphi_{B,\infty} = n_A/n_B$$

где n_A и n_B — число атомов водорода в группах А и В соответственно. Величины n_A и n_B находят, анализируя структуру молекулы и динамику изменения концентрации различных дейтеропродуктов во времени [68]. Таким образом, можно определить скорость дейтерообмена в каждой из групп А и В.

Этим способом были измерены скорости обмена водородных атомов в кольце и в боковых группах алкилзамещенных производных бензола [68, 69]. Интересно, что если скорость гидрирования закономерно изменялась в зависимости от положения и числа алкильных заместителей, то скорость обмена внутри каждой из групп (в кольце и в боковых заместителях) оставалась довольно постоянной во всем ряду исследованных соединений. На основании этих данных были найдены корреляции между скоростью обмена и квантовохимическими величинами, характеризующими среднюю заселенность соответствующих связей С—Н после адсорбции углеводородов на никеле [70]: чем выше заселенность, тем меньше скорость обмена.

Подобным образом была показана неодинаковая реакционная способность α - и β -атомов водорода в молекуле тиюфена [71], атомов водорода метильных, метиленовых и метиновых групп насыщенных углеводов [72].

III. ИЗОТОПНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Установление изотопного распределения продуктов реакции — очень широко применяемый и одновременно труднее всего поддающийся формализации прием, который используется при исследовании каталитических процессов с участием дейтерия. В каждом конкретном случае наибольший интерес могут представлять разные аспекты распределения: тип обмена (простой или множественный) в исходных, конечных и возможных промежуточных веществах, наиболее вероятное место вхождения дейтерия в молекулу, зависимость распределения от строения молекул, температуры реакции, других условий и т. п.

Рассмотрим сначала возможности теоретического расчета изотопного распределения продуктов дейтерообмена.

1. Расчет распределения

Процессы дейтеро-водородного обмена подразделяют обычно на простые и множественные. В первом случае за каждый акт реакции на дейтерий заменяется только один водородный атом, и величина M_D , рассчитанная по уравнению (5), равна 1. Значение $M_D > 1$ свидетельствует о протекании множественного обмена, когда по крайней мере в части молекул на дейтерий заменяется за один акт более одного атома Н. Простой обмен при наличии в молекуле только равноценных атомов водорода представляет собой вероятностный процесс и легко поддается расчету. Для некоторой степени обмена x долю каждого изомера d_i , содержащего в молекуле i атомов D, можно найти по формуле [73]

$$d_i = \frac{n!}{i!(n-i)!} x^i (1-x)^{n-i} \quad (6)$$

где n — число способных к обмену атомов водорода в молекуле, x — средняя доля атомов водорода в молекулах углеводорода, замененных на дейтерий.

Имеются, однако, соединения, молекулы которых содержат неравноценные по реакционной способности группы атомов водорода. Хотя в каждой из групп обмен может протекать по простому типу, тем не менее рассчитать общее распределение дейтероиomerов по формуле (6) в этом случае нельзя. Для таких соединений разработан способ расчета распределения [74], основанный на статистическом анализе независимых обменных процессов в двух разных группах А и В. Согласование рассчитанного и экспериментального распределений достигается подбором отношения скоростей дейтерообмена в этих группах k_A/k_B . Если имеются надежные независимые доказательства, что обмен протекает именно по механизму неравноценного замещения, то из данных по распределению можно рассчитать значение k_A/k_B , т. е. количественно оценить относительную реакционную способность разных атомов водорода в данном процессе в зависимости от условий его проведения [74, 75].

Значительно сложнее обстоит дело с теоретическим расчетом распределения при множественном дейтерообмене. Попытки такого расчета предпринимались [76–79], но все они были основаны на искусственном подборе параметров, которые не определяются непосредственно на опыте; поэтому их ценность довольно ограничена.

Иной, а именно кинетический, подход использован в работе [80]. Исследование кинетики дейтерообмена позволяет найти ряд констант k_n скоростей образования продуктов состава d_n . Учитывая статистические вероятности образования продуктов обмена из исходной молекулы d_0 и из уже частично замещенных молекул, можно вывести выражение для скорости образования любой дейтерозамещенной молекулы d_n , которое при наличии в молекуле, например, двенадцати равноценных атомов H имеет вид [80]

$$r'_n = k_n d_0 + \sum_{i=1}^{n-1} C_{12-i}^{n-i} \sum_{m=0}^i \frac{C_i^m}{C_{n-i+m}^{n-i+m}} k_{n-i+m} d_i$$

где символом C обозначено число сочетаний. Подобным образом получают и уравнение скорости расходования дейтерозамещенных молекул:

$$r''_n = \left(k_0 - \sum_{i=1}^n k_i C_n^i / C_{12}^i \right) d_n$$

Наблюдаемая скорость накопления каждого из продуктов, содержащих n атомов дейтерия определяется выражением:

$$r_n = r'_n - r''_n$$

На основании этих уравнений, зная константы k_n , можно рассчитать концентрации всех образующихся дейтерозамещенных продуктов в любой момент времени. Найденное на опыте распределение продуктов дейтерообмена циклогексана на никеле [80] и платине [81] хорошо совпадает с рассчитанным распределением.

В серии работ [82–85] в общей форме проведен математический анализ распределения, перераспределения и переноса изотопных атомов как при «чистом» обмене, так и в условиях протекания другой сопутствующей реакции. К сожалению, этот анализ, возможно в силу его сложности, пока не нашел применения в исследованиях.

2. Использование данных об изотопном распределении

Как видно из проведенного выше рассмотрения, анализ изотопного распределения носит в каждом случае конкретный характер, и провести общую классификацию применяемых при этом приемов весьма затруднительно. Можно лишь сделать вывод, что характер распределения при дейтерообмене обычно служит указанием на ту или иную форму адсорб-

ции исследуемого соединения. Простой обмен, типичный для оксидных катализаторов, достигается при однократной адсорбции, а множественный, более характерный для металлов, предполагает многоточечную адсорбцию [86]. Впрочем, на металлах в зависимости от размера ансамблей может протекать как простой, так и множественный обмен [87]. Оригинальная концепция механизма дейтерообмена алканов и алкенов на металлах, основанная на представлении об образовании промежуточных соединений карбенового типа, предложена недавно Долгопловским с сотр. [88].

Выше уже говорилось, что монотонная кривая изотопного распределения, как правило, наблюдается в тех случаях, когда водородные атомы примерно равноценны по своей реакционной способности [7, 13, 19, 23, 89]. Напротив, если атомы водорода можно подразделить на отдельные группы, отличающиеся своим положением в молекуле и реакционной способностью, то на кривой распределения появляются характерные нарушения монотонности, как это наблюдалось, например, при обмене метилзамещенных ароматических молекул [10, 67–69], циклогексана [80, 81] и других соединений [20, 51, 72, 75, 90]. Впрочем, в этом вопросе следует проявлять известную осторожность, поскольку неравномерность распределения в некоторых случаях может быть обусловлена и чисто кинетическими причинами (подробнее об этом см. [62, 81]).

Среди закономерностей дейтерообмена, имеющих более или менее общее значение, можно назвать также меньшую относительную глубину обмена непредельных соединений по сравнению с родственными им насыщенными углеводородами [4, 6, 13, 91]. Интересно, что дейтерирование олефинов обычно сопровождается появлением в начальный момент реакции значительного количества насыщенных молекул состава d_0 и d_1 [4, 91–93], хотя простое внедрение дейтерия по двойной связи должно было бы давать только молекулы d_2 . Это объясняют медленностью диссоциативной адсорбции дейтерия в присутствии непредельных соединений, а также присоединением к адсорбированной молекуле протия, выделяющегося при диссоциативной адсорбции других молекул углеводорода [4], т. е. перераспределением водорода.

Перейдем к рассмотрению частных примеров, иллюстрирующих возможность использования данных о распределении изотопов водорода для выяснения механизма каталитических реакций.

При изучении реакции гидрообессеривания тиофена были получены довольно неожиданные результаты, которые привели авторов [94] к выводу, что в присутствии дейтерия выделяющийся сероводород имеет состав не D_2S , как должно было бы быть в случае отщепления серы дейтерием, а H_2S . Это послужило основанием для гипотезы о внутримолекулярном механизме данной реакции, согласно которому после разрыва связей $C-S$ к атому серы присоединяются менее подвижные β -атомы водорода тиофена, а «внешний» водород (дейтерий) расходуется лишь на гидрирование углеводородных остатков. Такое предположение как будто подкреплялось данными об изотопном составе сероводорода при дейтероллизе тиофена, содержащего в α -положениях дейтерий, а в β -положениях водород [20]. В этом случае из рассмотрения масс-спектра также следовало, что в реакции образуется преимущественно сероводород состава H_2S . Однако последующее тщательное исследование, в том числе и при малых степенях превращения, когда анализировали самые первые порции выделяющихся продуктов гидрогенолиза, показало ошибочность вывода о внутримолекулярном механизме [95]. На самом деле основным серусодержащим продуктом дейтерогенолиза тиофена на пяти различных катализаторах гидрообессеривания оказался сероводород D_2S . Это было подтверждено и анализом изотопного состава продуктов гидрогенолиза пердейтеротиофена. Интенсивный масс-спектрометрический пик, которому отвечает массовое число 34 (что формально соответствует массе H_2S), действительно наблюдался, но имел вторичное происхождение. Его появление связано, вероятно, с гидрогенолизом продуктов разложения тиофена, поскольку с увеличением

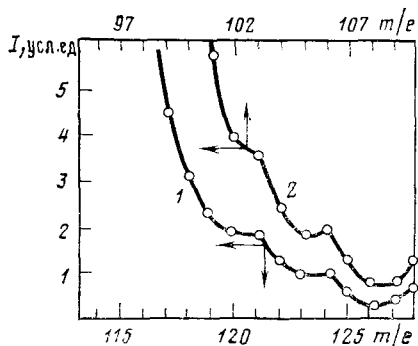


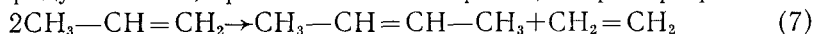
Рис. 4. Изотопное распределение продуктов дейтериеобмена *цис*-1,2-диметилциклогексана на платине [119]: интенсивность (1) пиков молекулярных (1) и осколочных (2) ионов

степени гидрогенолиза возрастал и этот пик. Приведенный пример демонстрирует необходимость привлечения возможно большего количества дополнительных сведений при оценке данных об изотопном распределении.

Другой пример связан со скелетной изомеризацией *n*-пентана. Результаты кинетического исследования этой реакции позволяли полагать, что в ней участвует водород, хотя он и не входит в стехиометрическое уравнение. Для проверки изомеризацию *n*-пентана на платиновом катализаторе проводили в присутствии дейтерия [23]. Оказалось, что в продукте реакции, изопентане, содержание дейтерия существенно выше, чем в исходном *n*-пентане. Еще

явственнее этот эффект был выражен на платина-свинцовом и платина-медном катализаторах [24]. Эти результаты послужили достаточно серьезным доводом в пользу предположения о непосредственном участии водорода в процессе скелетной изомеризации. Подобные свидетельства участия водорода получены также методом дейтериеобмена и для реакции миграции двойной связи [96] и *цис-транс*-изомеризации углеводородов [96, 97].

Существуют реакции, которые без изотопной метки вообще не могут быть обнаружены в силу идентичности химических свойств исходных и конечных продуктов. Так, при метатезисе олефинов, например пропилена



неизбежно должен происходить и такой процесс, при котором метиленовый радикал заменяется не на этиленовый, а на метиленовый же, но из другой молекулы. Замена части молекул обычного пропилена на их дейтерированные аналоги позволяет наблюдать этот «вырожденный» или «скрытый», метатезис:



Более того, доступной наблюдению становится и реакция метатезиса этилена [98–100], в которой принципиально не могут образовываться продукты иного химического состава



Значительное различие скоростей явного и скрытого метатезиса пропилен (7) и (8) в сопоставлении со скоростью процесса (9), послужило важным доводом [100] в пользу протекания этой реакции в условиях гетерогенного катализа по цепному карбеновому механизму, доказанному для гомогенных систем [101]. Меченные дейтерием олефины использовали в реакции метатезиса также для изучения ее стереоспецифичности [102, 103], взаимосвязи с реакцией изомеризации [104, 105] и для установления механизма образования промежуточного карбенового комплекса [106].

Важное значение для выяснения механизма этой и других реакций имеет не только собственно изотопное распределение продуктов, но и положение атомов D в молекуле. Изотопное распределение, т. е. относительное содержание различных дейтеросодержащих молекул, обычно определяют масс-спектрометрически, чаще всего путем анализа спектра молекулярных ионов. Для определения местоположения атомов дейтерия в молекуле применяют другие методы, в том числе микроволновую спектроскопию [12, 107–110], ЯМР [111–118], ИК-спектроскопию [19]. Исследование тонкого распределения дейтерия позволило получить ценные сведения о механизме изомеризации углеводородов [107, 108, 110], гидрирования пропилен [118], бутadiенов [116], цикlopентена [115], замещенных циклогексенов [112], различных кетонов [117], эфиров

[114], селективного гидрирования диметилэтинилкарбинола [111], дегидрирования циклогексанола [19] и других реакций [109, 113].

Однако в некоторых случаях определенные возможности для установления положения атомов дейтерия предоставляет и масс-спектрометрический анализ. Дело в том, что в масс-спектре обычно представлены не только молекулярные, но и осколочные ионы, образующиеся в результате отрыва от молекулы вполне определенных групп, например метильных. Сопоставление изотопного состава молекулярных и осколочных ионов может дать некоторые сведения о том, в какой части молекулы преимущественно расположены атомы дейтерия. Например, как видно из рис. 4, изотопное распределение осколочных ионов *цис*-1,2-диметилциклогексана, образованных отщеплением одной метильной группы, в точности повторяет распределение молекулярных ионов, причем характерным нарушениям монотонности одной кривой соответствуют аналогичные нарушения монотонности другой [119]. Поскольку разность массовых чисел в этих характерных точках равна 18, это означает, что в отщепляющихся метильных группах водород полностью заменен на дейтерий, т. е. они имеют состав CD_3 . Обнаруженное по масс-спектрам различие в изотопном составе метильных групп *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклогексанов [97] послужило подтверждением предположения о разном расположении этих молекул на поверхности катализатора.

В работе [120] сопоставительный анализ масс-спектров молекулярных и осколочных ионов 5-метилфурфуrolа и продуктов его одновременного декарбонилирования и гидрирования, соответственно 2-метилфурана и 2,5-диметилфурана, позволил установить способ адсорбции молекул на палладиевом катализаторе и выяснить важные детали механизма реакций. Подобный подход использован и для разделения водородных атомов этилбензола на группы, различающиеся по своей реакционной способности [68].

Иногда интенсивность пиков молекулярных ионов бывает столь мала, что изотопный состав вообще приходится оценивать по осколочным ионам [19].

Одним из широко применяемых приемов в изотопных исследованиях является изучение превращений различных соединений на поверхности катализатора, предварительно обработанного дейтерием. Этим способом получены сведения об активных центрах алюмооксидных катализаторов [121—125], гидрида ниобия [126], дисульфида молибдена [127], алюмосиликатов [122], цеолитов [128]. Очевидно, что особенно целесообразно применять этот прием для изучения катализаторов с кислотными или основными центрами, но он оказывается полезным и при изучении механизма реакций на металлах. Так, показано [129, 130], что на поверхности никелевого катализатора, насыщенного дейтерием, при отсутствии дейтерия в газовой фазе протекает интенсивный дейтерообмен бензола, но дейтерирование практически не происходит.

Только после введения дейтерия в газовую фазу отмечалось быстрое образование циклогексана. Следовательно, в реакции гидрирования бензола должен участвовать водород в молекулярной форме, а в дейтерообмене — в атомарной форме, что подтверждает предложенную ранее схему механизма [7].

Имеется много других примеров использования данных об изотопном распределении для изучения механизма каталитических процессов. Упомянем лишь некоторые из них. В работе [131] сравнение наблюдаемого изотопного распределения продуктов с вычисленным в предположении о том или ином механизме предложено использовать для определения лимитирующей стадии процесса, состоящего из ряда параллельно-последовательных реакций. Сопоставление расчетного распределения с наблюдаемым проведено также при изучении гидрирования метилацетиленa на металлах группы платины [132]: совпадение данных расчета с экспериментом отмечено только для реакций на палладии, платине и никеле.

На основании данных об изотопном распределении были сделаны выводы об ассоциативном механизме гидрирования этилена на оксиде магния [133], об участии диссоциативно адсорбированных промежуточных соединений в реакциях гидрирования олефинов на катализаторе K/Al_2O_3 [134] и изомеризации на железе [135]. Получены также сведения о механизмах селективного гидрирования сопряженных диенов [91, 136], гидрирования [137—139] и изомеризации [139, 140] олефинов, гидрогенолиза парафинов [141, 142], дегидрирования *n*-декана [17, 18] и изобутана [143] на платиновых катализаторах. В работе [143] наблюдался не совсем обычный случай медленного обмена насыщенного углеводорода — изобутана — на металле вплоть до довольно высокой температуры (400°) и, наоборот, быстрого обмена олефина (изобутилена). Эти данные, а также сопоставление изотопного распределения в исходном и конечном продуктах привели к заключению, что диссоциативная адсорбция в данном случае не может быть медленной стадией дегидрирования.

Анализ изотопного распределения в метане и этилене, образующихся при обработке дейтерием углистых отложений на катализаторах Co/Al_2O_3 и Co/C , показал, что они включают как фрагменты состава CH_3 , так и карбидный углерод [144]. Подобным способом, с использованием пердейтерометана, исследовано адсорбционно-химическое равновесие метана на никеле [145].

IV. КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ

Измерение кинетического изотопного эффекта (КИЭ) — наиболее простой способ использования дейтерия для исследования каталитических реакций. Здесь не требуется определения изотопного состава, а значит и применения масс-спектрометрического или другого сложного метода анализа. Сравнивается скорость реакции при участии обычных реагентов с ее скоростью после замены водорода на дейтерий в одном или нескольких компонентах или в определенных положениях исходной молекулы: несовпадение этих скоростей свидетельствует об участии соответствующих атомов водорода в медленной стадии реакции. Однако на практике измерение КИЭ сопряжено с определенными трудностями.

Теория кинетических изотопных эффектов в гомогенных системах разработана очень хорошо [146], чего, к сожалению, нельзя сказать о гетерогенно-каталитических процессах. Здесь не место рассматривать теоретические аспекты проблемы, достаточно сказать, что при измерении КИЭ в гетерогенном катализе помимо тривиальных ошибок эксперимента, связанных, например, с неодинаковой степенью очистки дейтерированных и недейтерированных реагентов, могут встретиться трудности, обусловленные неправильной оценкой скоростей реакций, дезактивацией катализатора, влиянием побочных процессов, неправильной интерпретацией обратных эффектов, наличием их зависимости от температуры и т. д.

Кинетический изотопный эффект характеризуется отношением β скоростей процессов, протекающих с участием легкого и тяжелого изотопов, при одинаковых условиях и одном и том же составе реакционной смеси (при одинаковых степенях превращения):

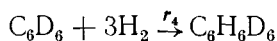
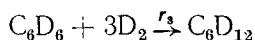
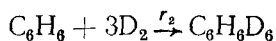
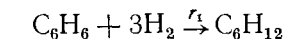
$$\beta = r_H/r_D$$

Если известно кинетическое уравнение реакции и входящие в него константы скорости определены для реакций с участием водорода и дейтерия, то постоянство степеней превращения не является обязательным условием, потому что скорость реакции нетрудно рассчитать при любом составе. Однако, как правило, таких данных не имеется, и несоблюдение этого требования может быть источником ошибок. В случае степенных кинетических уравнений отношение скоростей равно отношению их констант.

Обратные значения КИЭ, т. е. увеличение, а не снижение скорости реакции при замене легкого изотопа на тяжелый, на первый взгляд противоречат элементарной теории изотопных эффектов, основанной на методе переходного состояния [146]. Это явление было объяснено [147] многостадийностью гетерогенно-каталитических процессов и перекрыванием эффекта снижения скорости в медленных стадиях за счет смещения равновесия в быстрых стадиях, в том числе в стадиях адсорбции и десорбции, а также специфическим сдвигом нулевых уровней энергии активированных комплексов медленных стадий при изотопном замещении. Отметим, что в принципе нельзя исключить полной компенсации прямого эффекта обратным, что внешне будет выглядеть как отсутствие КИЭ. Поэтому полезно проводить измерения при разных условиях, изменяя, например, температуру.

Истинный КИЭ, т. е. изменение константы скорости медленной стадии при замене одного изотопа другим, может маскироваться термодинамическими эффектами предшествующих быстрых стадий. На наблюдаемой величине КИЭ исследуемой реакции может также отразиться изменение вклада в суммарный процесс от побочных реакций, скорость которых различна в присутствии водорода и дейтерия [148].

В результате даже для одной и той же реакции в близких условиях разные исследователи часто получают сильно различающиеся величины КИЭ. Так, при изучении гидрирования бензола на катализаторе Ni/SiO₂ при 240° были измерены [7] скорости следующих реакций:



Получены величины КИЭ: $r_1/r_2=0,60$, $r_1/r_4=0,53$, $r_4/r_3=0,55$ и $r_1/r_3=0,28$. В то же время в другой работе [149] на подобном катализаторе при 85° те же КИЭ оказались равными соответственно 0,7; 1,1; 0,8 и 0,9. Видно, что расхождения довольно значительны, особенно для соотношений r_1/r_4 и r_1/r_3 . Возможно, отчасти это связано с различием температур; например, по данным [7] значение r_1/r_2 при возрастании температуры от 240 до 270° изменялось от 0,60 до 0,51. Если бы сравнение проводили только по одному соотношению, например r_1/r_4 , то полученные в работах [7] и [149] результаты могли бы привести к противоположным выводам. Рассуждения авторов в обоих случаях опираются на достаточно обширный экспериментальный материал и роль случайных заключений сведена к минимуму. Поэтому можно полагать, что при 240°, т. е. в области обратимости реакции, соотношение скоростей отдельных стадий иное, чем при 85°, где идет «чистое» гидрирование.

В обратной реакции дегидрирования циклогексана при замене водорода на дейтерий в C_6H_{12} наблюдался прямой КИЭ ($\beta=2,3$ при 293°) [7].

На платиновом катализаторе скорости гидрирования бензола при любых сочетаниях дейтерированных и легких молекул были одинаковыми, т. е. КИЭ отсутствовал [149]. Следует, однако, отметить, что измерения были выполнены только при одной температуре (при 85°). Сравнение скоростей реакций обмена в системах $\text{C}_6\text{H}_6+\text{D}_2$ и $\text{C}_6\text{D}_6+\text{H}_2$ показало, что КИЭ при этом довольно велик, и величина β составляет как на никеле, так и на платине от 6,0 до 7,0 [149].

Примером расхождений при оценке КИЭ могут служить также данные работы [100], где изучали диспропорционирование пропилена на оксиде рения, и работы [106], где ту же реакцию проводили на молибденовом катализаторе. В первом случае КИЭ не был обнаружен, а во втором скорость реакции изменялась при наличии в определенных положениях молекулы дейтерия. Отсутствие КИЭ в реакции гидрогенолиза *n*-пентана на платине и никеле [23] не согласуется с существенным изо-

топным эффектом при гидрогенолизе различных парафинов на ориентированных кристаллических гранях платины [150].

Обратные КИЭ нередки в реакциях гидрирования при замене H_2 на D_2 [147]. Они отмечены при гидрировании ацетона [151], толуола [10], 2-метилфурана [152] на никеле, 5-метилфурфурола на палладии [120], в реакции метанирования монооксида углерода на рутениевых [153], никелевых [154, 155], палладиевых [156] катализаторах, в синтезе метанола на катализаторах $ZnO-Cr_2O_3$ и $Cu-ZnO-Al_2O_3$ [157]. Выше уже говорилось об обратном КИЭ в реакции гидрирования бензола. Однако проявление обратных КИЭ при гидрировании ни в коем случае нельзя считать общим правилом. Обратные КИЭ наблюдали, например, при гидрогенолизе [150] и скелетной изомеризации [23, 150] парафинов на платине. В то же время прямые эффекты обнаружены при гидрировании изопрена [13], гексена [21], циклопентадиена [91], окиси мезитила [15], диметилэтинилкарбинола [111] на различных палладиевых катализаторах, циклогексанона на медно-магниевом [19] и изопрена на кальций-никельфосфатом [6] контактах, пиперилена на цеолите NaY [158]. Во всех цитированных работах наличие КИЭ рассматривалось как свидетельство участия водорода в медленной стадии реакции. Напротив, отсутствие КИЭ при гидрировании *n*-децена [17], дегидрировании циклогексанола $C_6H_{11}OD$ [19], гидрогенолизе тиафена [20] и *n*-пентана [23], диспропорционировании пропилена [100] считается доказательством того, что в медленных стадиях этих процессов водород не участвует.

Очень эффективным приемом является измерение КИЭ при замене водорода на дейтерий в определенных положениях молекулы. Это позволяет не только судить о самом факте участия связи с водородом в медленной стадии реакции, но и определить местонахождение таких связей. Например, при гидрировании толуола КИЭ наблюдался, когда в реакцию вводили полностью дейтерированные или дейтерированные в кольце молекулы (величины β при 216° составляли 0,73 и 0,85 соответственно), а при замене водорода на дейтерий в метильной группе КИЭ отсутствовал [10], т. е. как и следовало ожидать, водород метильных групп не участвует в медленной стадии.

При исследовании *цис-транс*-изомеризации смесей *цис*-бутенов-2 состава C_4H_8 и C_4D_8 , а также $CH_3CDCDCH_3$ и C_4D_8 на алюмофосфатных катализаторах обнаружен значительный КИЭ: $\beta \approx 2,5$ [140]. В то же время соизомеризация смеси *цис*-бутенов-2 состава C_4H_8 и $CH_3CDCDCH_3$ происходила без изотопного эффекта. Отсюда следует вывод об участии в медленной стадии метильных групп бутена-2.

Подобные примеры известны и для реакций окисления. При глубоком окислении пердейтепропилена и пропилена формулы CD_3CHCH_2 на придиновом катализаторе наблюдался большой изотопный эффект, а при окислении молекул CH_3CDCH_2 и особенно CH_3CHCD_2 получено $\beta \approx 1$ [159]. Следовательно, медленная стадия этой реакции включает разрыв связи $C-H$ в метильной группе. Сравнение скоростей окисления метанолов CH_3OH , CH_3OD и CD_3OD в формальдегид на молибдатных катализаторах также показало, что лимитирующей стадией здесь является отрыв водорода от метильной группы [160]. Разрыв связи $C-H$ лимитирует и скорость окисления бутанола на платине [161], поскольку КИЭ наблюдается только при наличии дейтерия в углеводородной части молекулы, но не в гидроксильной группе.

Реакции глубокого окисления циклогексена, ацетальдегида [161] и муравьиной кислоты [162] на платине также протекали со значительным изотопным эффектом. В то же время для окисления уксусной кислоты [162], бензола [161] и анилина [163] КИЭ не обнаружен.

Как уже упоминалось, величина КИЭ зависит от температуры реакции: чаще наблюдалось приближение β к единице с ростом температуры [15, 24, 150], однако отмечено и линейное возрастание КИЭ — при метанировании монооксида углерода на никелевом катализаторе [155]. Зависимость КИЭ от температуры при гидрогенолизе и изомеризации насыщенных углеводородов изучена в работе [150]. Давление реагентов так-

же может влиять на величину эффекта [148, 150]. Наблюдалась даже перемена знака эффекта от прямого к обратному по мере уменьшения соотношения $H_2(D_2)$ /углеводород в реакции дегидроциклизации изоктана на платине [148, 164]. Это еще раз подчеркивает недостаточность измерения КИЭ только при одних, произвольно выбранных условиях.

* *
*

К сказанному выше следует добавить, что важной особенностью ряда работ, выполненных в последние годы, является использование изотопных методов в сочетании с другими методами изучения механизма каталитических реакций. Это взаимно обогащает их возможности и способствует более углубленному пониманию закономерностей превращения органических молекул на поверхности катализаторов. В частности, анализ изотопного состава продуктов, образующихся при замене водорода на дейтерий, с успехом применяли в исследованиях катализа методами термодесорбции и температурно-программированной реакции [165–167] и масс-спектрометрии вторичных ионов [168]. Очень полезным оказалось применение дейтерия и при изучении механизма каталитических превращений нестационарным методом отклика [148].

Наблюдающийся большой интерес к механизму катализа несомненно будет способствовать распространению изотопных методов, связанных с использованием дейтерия, особенно в комбинации с другими методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кембол Ч. В сб.: Катализ. Вопросы избирательности и стереоспецифичности катализаторов/Под ред. Баландина А. А., Рубинштейна А. М. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 247.
2. Anderson J. R., Baker B. G. In: Chemisorption and Reactions on Metallic Films v. 2./Ed. by Anderson J. R., N. Y.: Acad. Press, 1971, p. 63.
3. Burwell R. L. Catalysis Rev., 1972, v. 7, p. 25.
4. Озбеки А. Изотопные исследования гетерогенного катализа. М.: Атомиздат, 1979.
5. Рогинский С. З. Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций. М.: Изд-во АН СССР, 1956.
6. Бутовский М. Э., Гудков Б. С. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 6, с. 1587.
7. Киперман С. Л., Гудков Б. С., Злотина Н. Е. Проблемы кинетики и катализа, т. 15. М.: Наука, 1973, с. 110.
8. Guczi L., Matusek K., Tetenyi P., Sarkany A. React. Kinet. Catal. Letters, 1975, v. 2, № 4, p. 363.
9. Гудков Б. С. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 3, с. 668.
10. Мамаладзе Л. М., Гудков Б. С., Киперман С. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, № 11, с. 2605.
11. Трохимец А. И., Маркевич С. В. В сб.: Всесоюз. конф. по механизму гетерогенно-каталитических реакций. М., 1974, препринт № 95.
12. Sato S., Iyama T., Miyahara K. J. Catalysis, 1981, v. 69, № 1, p. 77.
13. Бейсембаева З. Т., Гудков Б. С., Харсон М. С., Попов Н. И., Киперман С. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 4, с. 949.
14. James R. G., Moyes R. B. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1978, v. 74, № 7, p. 1666.
15. Джапаридзе Г. Л., Кенчадзе Э. Ш., Гегенава Т. Л., Некрасов Н. В., Костюковский М. М. Кинетика и катализ, 1985, т. 26, № 3, с. 673.
16. Halliday M. M., Kemball C., Leach H. F., Scurrrell M. S. Proc. VI Int. Congr. on Catalysis (London, 1976). London, 1977, v. 1, p. 283.
17. Крылова Т. Л., Некрасов Н. В., Гудков Б. С., Гуревич В. Р., Киперман С. Л. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, № 6, с. 1482.
18. Садыхова З. А., Некрасов Н. В., Гуревич В. Р., Киперман С. Л. Там же, 1981, т. 22, № 2, с. 396.
19. Медведева О. Н., Гудков Б. С., Бадриан А. С., Киперман С. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 1, с. 19.
20. Кацапов Г. Я., Халиков Р. Х., Талипов Г. Ш., Гудков Б. С., Некрасов Н. В. Нефтехимия, 1978, т. 18, № 3, с. 426.
21. Матвеева Т. М., Некрасов Н. В., Киперман С. Л. В сб.: Механизм каталитических реакций. Материалы III Всесоюз. конф., ч. 1. Новосибирск, 1982, с. 112.
22. Guczi L., Sarkany A., Tetenyi P. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1974, v. 70, № 11, p. 1971.
23. Давыдов Е. М., Гудков Б. С., Харсон М. С., Киперман С. Л. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 3, с. 650.
24. Вартанов И. А., Гудков Б. С., Харсон М. С. Там же, 1985, т. 26, № 1, с. 238.
25. Sarkany A., Guczi L., Tetenyi P. J. Catalysis, 1975, v. 39, № 2, p. 181.

26. Ledoux M., Gault F., Boughy A., Roussy G. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1980, т. 22, № 2, с. 396.
27. Dowie R. S., Kemball C., Whan D. A. J. Phys. Chem., 1976, v. 80, № 26, p. 2900.
28. Wong T. C., Brown L. F., Haller G. L., Kemball C. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1981, v. 77, № 3, p. 519.
29. Sarkany A., Matusek K., Tetenyi P. Ibid., 1977, v. 73, № 11, p. 1699.
30. Frennet A., Crucq A., Degols L., Lienard G. Acta chim. Acad. sci. Hung., 1982, v. 111, № 4, p. 499.
31. Haining J. H. B., Kemball C., Whan D. A. J. Chem. Res. (S), 1982, № 11, p. 296.
32. Indovina V., Cimino A., Valigi M. Proc. VI Int. Congr. on Catalysis, (London, 1976). London, 1977, v. 1, p. 216.
33. Kemball C., Nisbet J. D., Robertson P. J., Scurrrell M. S. Proc. Roy. Soc., 1974, v. A338, p. 299.
34. Андреев А., Михайлова Д., Гудков Б., Нешев Н., Шопов Д. В сб.: Гетерогенный катализ. Труды IV Междунар. симп. по гетерогенному катализу (Варна, 1979). София, 1979, ч. 1, с. 337.
35. Kalman J., Gucci L. J. Catalysis, 1977, v. 47, № 3, p. 371.
36. Hattori H., Satoh A. Ibid., 1976, v. 45, № 1, p. 32.
37. John C. S., Kemball C., Pearce E., Pearman A. J. J. Chem. Res. (S), 1979, p. 400.
38. Hattori H., Maruyama K., Tanabe K. J. Catalysis, 1976, v. 44, № 1, p. 50.
39. Tanaka K.-I., Okuhara T., Sato S., Miyahara K. Ibid., 1976, v. 43, № 1—3, p. 360.
40. Tanaka K.-I., Okuhara T. Ibid., 1982, v. 78, № 1, p. 155.
41. Takeuchi A., Tanaka K., Miyahara K. Ibid., 1975, v. 40, № 1, p. 101.
42. Rosynek M. P., Strey F. L. Ibid., 1976, v. 41, № 2, p. 312.
43. Maurel R., Leclercq G., Barbier J. Ibid., 1975, v. 37, № 2, p. 324.
44. Barbier J., Morales A., Marecot P., Maurel R. Bull. Soc. chim. belg., 1979, v. 88, № 7—8, p. 569.
45. Gucci L., Sarkany A. J. Catalysis, 1981, v. 68, № 1, p. 190.
46. Barbier J., Morales A., Maurel R. Nouv. j. chim., 1980, v. 4, № 4, p. 223.
47. Gucci L., Gudkov B. S. React. Kinet. Catal. Letters, 1978, v. 9, № 3, p. 343.
48. Galvagno S., Parravano G. J. Catalysis, 1979, v. 57, № 2, p. 272.
49. Eskinazi V., Burwell R. Ibid., 1983, v. 79, № 1, p. 118.
50. Massardier J., Dalmat-Imelik G., Barbier J. Compt. rend., 1976, v. C283, № 6, p. 257.
51. Ponc V., Sachtler W. M. H. J. Catalysis, 1972, v. 24, № 2, p. 250.
52. Beelen J. M., Ponc V., Sachtler W. M. H. Ibid., 1973, v. 28, № 3, p. 376.
53. Roberti A., Ponc V., Sachtler W. M. H. Ibid., 1973, v. 28, № 3, p. 381.
54. Dessing R. P., Ponc V. Ibid., 1976, v. 44, № 3, p. 494.
55. Хотулева М. В., Гудков Б. С., Пименов В. Г., Слинкин А. А., Киперман С. Л. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, № 6, с. 1423.
56. Дальмон Д. А. В сб.: IV Советско-французский семинар по катализу. Тбилиси, 1978, с. 157.
57. Ronco A. J., Haller G. L., Oliver J. A., Kemball C. J. Catalysis, 1983, v. 84, № 2, p. 297.
58. Karpinski Z. Ibid., 1982, v. 77, № 1, p. 118.
59. Oliver J. A., Kemball C. J. Chem. Res. (S), 1982, № 6, p. 168.
60. Leclercq G., Charcosset H., Maurel R., Bertizeau C., Bolivar C., Frety R., Januay D., Mendez H., Tournayan L. Bull. Soc. chim. belg., 1979, v. 88, № 7—8, p. 577.
61. Gucci L., Karpinski Z. J. Catalysis, 1979, v. 56, № 3, p. 438.
62. Vlasveld J. L., Ponc V. Ibid., 1976, v. 44, № 3, p. 352.
63. Слинкин А. А., Хотулева М. В., Гудков Б. С., Кучерова Т. Н., Киперман С. Л. Кинетика и катализ, 1984, т. 25, № 4, с. 1014.
64. Хотулева М. В., Гудков Б. С., Кучерова Т. Н., Слинкин А. А., Киперман С. Л. Там же, 1984, т. 25, № 6, с. 1486.
65. Schay Z., Tetenyi P. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1979, v. 75, p. 1001.
66. Андреев А. А., Гудков Б. С., Зидаров Д. Х., Нешев Н. М., Шопов Д. М., Киперман С. Л. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, № 2, с. 440.
67. Crawford E., Kemball C. Trans. Faraday Soc., 1962, v. 58, p. 2452.
68. Гудков Б. С., Мамаладзе Л. М., Киперман С. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 4, с. 757.
69. Mamaladze L. M., Nekrasov N. V., Gudkov B. S., Kiperman S. L. Acta chim. Hung., 1977, v. 92, № 1, p. 73.
70. Zidarov D., Andreyev A., Neshev N., Shopov D. Compt. rend. Acad. bulg. sci., 1976, v. 29, № 6, p. 845.
71. Кацапов Г. Я., Халиков Р. Х., Талипов Г. Ш., Гудков Б. С., Некрасов Н. В. Нефтехимия, 1977, т. 17, № 5, с. 774.
72. Long M. A., Moyes R. B., Wells P. B., Garnett J. T. J. Catalysis, 1978, v. 52, № 2, p. 206.
73. Wilson J. N., Otvos J. W., Stevenson D. P., Wagner C. D. Industr. Chem., 1953, v. 45, p. 1480.
74. Кацапов Г. Я., Халиков Р. Х., Талипов Г. Ш., Гудков Б. С., Некрасов Н. В. Нефтехимия, 1977, т. 17, № 5, с. 783.
75. Katsarov G. Ya., Osmanov E. N., Razikov K. Kh. React. Kinet. Catal. Letters, 1981, v. 17, № 3—4, p. 227.
76. Anderson J. R., Kemball C. Proc. Roy. Soc., 1954, v. A226, p. 472.
77. Burwell R. L. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 925.

78. Dowie R. S., Whan D. A., Kemball C. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1972, № 11, p. 2150.
79. Bates A. J., Leszczynski Z. K., Phillipson J. J., Wells P. B., Wilson G. R. J. Chem. Soc., A, 1970, p. 507.
80. Некрасов Н. В., Гудков Б. С., Киперман С. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, № 6, с. 1262.
81. Некрасов Н. В., Гудков Б. С., Киперман С. Л. Там же, 1974, № 11, с. 2456.
82. Muzykantov V. S. React. Kinet. Catal. Letters, 1980, v. 14, № 1, p. 113.
83. Muzykantov V. S. Ibid., 1980, v. 14, № 2, p. 161.
84. Muzykantov V. S. Ibid., 1980, v. 14, № 3, p. 311.
85. Muzykantov V. S. Ibid., 1980, v. 14, № 4, p. 419.
86. Гудков Б. С., Баландин А. А. Успехи химии, 1966, т. 25, № 10, с. 1819.
87. Leach H., Mirodatos C., Whan D. A. J. Catalysis, 1980, v. 63, № 1, p. 138.
88. Долгоплоск Б. А., Орешкин И. А., Тинякова Е. И. Кинетика и катализ, 1984, т. 25, № 2, с. 306.
89. Алиев Ф. В., Кулиев А. Д., Рустамов М. И. Азерб. хим. журн., 1977, № 1, с. 12.
90. Inoue V., Herrmann J. M., Schmidt H., Burwell R. L., Butt J. B., Cohen J. B. J. Catalysis, 1978, v. 53, № 3, p. 401.
91. Фиалкова И. М., Гудков Б. С., Харсон М. С. В сб.: Механизм каталитических реакций. Материалы III Всесоюз. конф. Новосибирск, 1982, ч. 1, с. 151.
92. Бейсембаева З. Т., Гудков Б. С., Киперман С. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, № 3, с. 525.
93. Okuhara T., Kondo T., Tanaka K. Chem. Letters, 1976, № 7, p. 717.
94. Mikovsky R. J., Silvestry A. J., Heinemann H. J. Catalysis, 1974, v. 34, № 2, p. 324.
95. Gudkov B. S., Gajdaj N. A., Beranek L., Kiperman S. L. Coll. Czech. Chem. Commun., 1984, v. 49, № 10, p. 2400.
96. Lemberton J.-L., Perot G., Guisnet M. Chem. Commun., 1977, № 23, p. 883.
97. Shopov D., Andreev A., Petrov L., Goudkov B. Compt. rend. Acad. bulg. sci., 1969, v. 22, № 2, p. 177.
98. Aldag A. W., Lin C. J., Clark A. Rec. trav. chim., 1977, v. 96, № 11, p. M27.
99. Engelhardt J., Goldwasser J., Hall W. K. J. Catalysis, 1981, v. 70, № 2, p. 364.
100. Гудков Б. С., Хруст Т. Б., Устинова Н. С. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, № 2, с. 534.
101. Маковецкий К. Л., Долгоплоск Б. А., Коршак Ю. В., Орешкин И. А., Тинякова Е. И. Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1979, т. 24, № 5, с. 513.
102. Tanaka K., Tanaka K.-I., Miyahara K. Chem. Commun., 1980, № 14, p. 666.
103. Tanaka K., Miyahara K., Tanaka K.-I. J. Mol. Catalysis, 1982, v. 15, № 1—2, p. 133.
104. Engelhardt J., Goldwasser J., Hall W. K. J. Catalysis, 1982, v. 76, № 1, p. 48.
105. Engelhardt J., Goldwasser J., Hall W. K. J. Mol. Catalysis, 1982, v. 15, № 1—2, p. 173.
106. Iwasawa Y., Hamamura H. Chem. Commun., 1983, № 3, p. 130.
107. John C. S., Kemball C., Dickinson R., Tyler J. K. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1976, v. 72, № 8, p. 1782.
108. Gault F. G., Ledoux M., Masini J.-J., Roussy G. Proc. VI Int. Congr. on Catalysis (London 1976), London, 1977, v. 1, p. 469.
109. Touroude R. J. Catalysis, 1980, v. 65, № 1, p. 110.
110. Durringer M.-C., Fajula F. Chem. Commun., 1981, № 5, p. 249.
111. Левин Д. З., Прокофьев Е. П., Гудков Б. С., Киперман С. Л., Беспрозванный М. А. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, № 1, с. 98.
112. Aycard J.-P., Bodot H. J. Catalysis, 1977, v. 47, № 1, p. 134.
113. Kotanigawa T., Shimokawa K., Yoshida T., Yamamoto M. J. Phys. Chem., 1979, v. 83, № 23, p. 3020.
114. Teratani S., Takagi Y., Tanaka K., Muramatsu Y. J. Catalysis, 1980, v. 63, № 1, p. 102.
115. Brown R., Kemball C., Taylor D. J. Chem. Res. (M), 1982, № 23—26, p. 2329.
116. Nakano Y., Yamaguchi T., Tanabe K. J. Catalysis, 1983, v. 80, № 2, p. 307.
117. Takagi Y., Yada S., Tanaka K. Ibid., 1983, v. 80, № 2, p. 469.
118. Shimazu K., Kita H. Ibid., 1984, v. 86, № 1, p. 129.
119. Гудков Б. С., Савин Е. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, № 3, с. 585.
120. Юсковец Ж. Г., Некрасов Н. В., Шиманская М. В., Киперман С. Л. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, № 5, с. 1214.
121. Baumgarten E., Zachos A. J. Catalysis, 1981, v. 69, № 1, p. 121.
122. Baumgarten E., Zachos A. Z. phys. Chem. (BRD), 1982, B. 130, S. 211.
123. Halasz I., Gati G. React. Kinet. Catal. Letters, 1982, v. 19, № 3—4, p. 389.
124. Gati Gy., Halasz I. J. Catalysis, 1983, v. 82, № 1, p. 223.
125. Гаевский В. Н., Потапович А. К., Лафер Л. И., Якерсон В. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, № 2, с. 275.
126. Лукин В. В., Сердюков С. И. Журн. физ. химии, 1983, т. 57, № 10, с. 2588.
127. Barbour J., Campbell K. C. Chem. Commun., 1982, № 24, p. 1371.
128. Durringer M.-C., Fajula F. Zeolites, 1983, v. 3, № 2, p. 163.
129. Некрасов Н. В., Гудков Б. С., Киперман С. Л. Докл. АН СССР, 1973, т. 208, № 5, с. 1150.
130. Некрасов Н. В., Гудков Б. С., Киперман С. Л. Всесоюз. конф. по механизму гетерогенно-каталитических реакций. М., 1974, препринт № 99.
131. Chevreau T., Gault F. G. J. Catalysis, 1977, v. 50, № 1, p. 143.
132. Yoshida N., Hirota K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, v. 48, № 1, p. 184.

133. Tezuka M., Inoue Y., Yasumori I. Ibid., 1981, v. 54, № 8, p. 2515.
134. Tazuma J. J., Zadra M. D. J. Catalysis, 1978, v. 51, № 3, p. 435.
135. Touroude R., Gault F. G. Ibid., 1975, v. 37, № 2, p. 193.
136. Kripylo P., Münch P., Borchert T., Klose D. Chem. Techn. (DDR), 1978, B. 30, № 1, S. 29.
137. Pelunchi J. O., Ulla M. A., Marcos J. A., Lombardo E. A. J. Catalysis, 1981, v. 70, № 2, p. 356.
138. Ulla M. A., Lombardo E. A. Bull. Chem. Soc. Japan, 1982, v. 55, № 7, p. 2311.
139. Mintsu-Ega V., Hilaire L., Touroude R., Gault F. G. J. Catalysis, 1982, v. 76, № 1, p. 169.
140. Itoh H., Tada A., Hattori H. Ibid., 1982, v. 76, № 1, p. 235.
141. Sarkany A., Gucci L., Tetenyi P. Acta chim. Acad. sci. hung., 1978, v. 96, № 1, p. 27.
142. Ichimura K., Inoue Y., Yasumori I. Bull. Chem. Soc. Japan, 1981, v. 54, № 6, p. 1787.
143. Лыу Кам Лок, Гайдай Н. А., Гудков Б. С., Киперман С. Л., Коган С. Б., Бурсиан Н. Р. В сб.: II Чехословацкая конференция по приготовлению и свойствам гетерогенных катализаторов. Бехин, 1985, с. 98.
144. Tanaka K.-I., Yaegashi I., Aomura K. Chem. Commun., 1982, № 16, p. 938.
145. Гайдай Н. А., Киперман С. Л., Тихомиров М. В. Проблемы кинетики и катализа, т. 14. М.: Наука, 1970, с. 135.
146. Меландер Л., Сондерс У. Скорости реакций изотопных молекул. М.: Мир, 1983.
147. Киперман С. Л. Теорет. и эксперим. химия, 1976, т. 12, № 1, с. 13.
148. Гринь С. А., Гайдай Н. А., Сергеева Т. Ю., Гудков Б. С., Кольцов Н. И., Киперман С. Л. Кинетика и катализ, 1985, т. 26, № 4, с. 907.
149. Van Meerten R. Z., Morales A., Barbier J., Maurel R. J. Catalysis, 1979, v. 58, № 1, p. 43.
150. Davis S. M., Gillespie W. D., Somorjai G. A. Ibid., 1983, v. 83, № 1, p. 131.
151. Гегенава Т. П., Киперман С. Л. Сообщ. АН ГрузССР, 1974, т. 74, с. 613.
152. Srnova O., Kraus M. Изв. хим. Бълг. АН, 1983, т. 16, № 1—2, с. 13.
153. Kellner C. S., Bell A. T. J. Catalysis, 1981, v. 67, № 1, p. 175.
154. Mori T., Masuda H., Imai H., Miyamoto A., Baba Sh., Murakami Y. J. Phys. Chem., 1982, v. 86, № 14, p. 2753.
155. Van Nisselrooij P. F. M. T., Lutikholt J. A. M., van Meerten R. Z. C., de Croon M. H. J., Coenen J. W. E. Appl. Catalysis, 1983, v. 6, № 3, p. 271.
156. Mori T., Masuda H., Imai H., Miyamoto A., Hasebe R., Murakami Y. J. Phys. Chem., 1983, v. 87, № 19, p. 3648.
157. Бельшева Т. В., Шуб Ф. С., Темкин М. И. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 3, с. 661.
158. Харламов В. В., Каденцев В. И., Харатишвили Н. Г., Миначев Х. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, № 10, с. 2398.
159. Cant N. W., Hall W. K. J. Catalysis, 1972, v. 27, p. 70.
160. Machiels C. J., Sleigh A. W. Ibid., 1982, v. 76, № 1, p. 238.
161. Дряхлов А. С., Киперман С. Л. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, № 1, с. 131.
162. Боброва И. И., Паукитис Е. А., Юрченко Э. Н., Сазонов В. А., Поповский В. В. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, № 3, с. 696.
163. Сергеева Т. Ю., Некрасов Н. В., Гайдай Н. А., Киперман С. Л. Хим. пром-сть, 1981, № 3, с. 145.
164. Красавин С. А., Харсон М. С., Костюковский М. М., Брагин О. В., Киперман С. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, № 6, с. 1231.
165. Розанов В. В., Скляров А. В. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, № 4, с. 909.
166. Tsai M.-C., Friend C. M., Muetterties E. L. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, № 9, p. 2539.
167. Hierl R., Knöxinger H., Schubart W. Z. phys. Chem. (BRD), 1977, B. 106, № 1-12, S. 109.
168. Creighton J. R., Ogle K. M., White J. M. Surface Sci., 1984, v. 133, № 1, p. L137.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва