

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 9

СЕНТЯБРЬ — 1987

TOM LVI

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.128

УСПЕХИ В ОБЛАСТИ КАТАЛИЗА ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТАМИ

Кожевников И. В.

Рассмотрены достижения в области кислотного катализа гетерополикислотами. Обобщены данные о кислотности гетерополикислот. Обсуждены закономерности гомогенного и гетерогенного кислотного катализа гетерополикислотами и отмечены его прикладные аспекты.

Библиография — 116 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1417
II. Структурные характеристики гетерополикислот в твердом состоянии и в растворе	1418
III. Кислотные свойства гетерополикислот	1421
IV. Кислотный катализ гетерополикислотами	1426

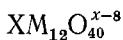
I. ВВЕДЕНИЕ

Гетерополисоединения (ГПС) благодаря присущим им уникальным физико-химическим свойствам получили широкое распространение в качестве гомогенных и гетерогенных кислотных и окислительных катализаторов [1—8]. Они представляют также большой интерес как модельные системы для изучения фундаментальных проблем катализа [1, 4, 5]. Это обусловлено наличием надежных данных о структуре ГПС, возможностью целенаправленного варьирования их кислотности и окислительного потенциала, сходством каталитического действия в растворе и в твердом состоянии («псевдожидкая фаза» [1, 5]). В результате исследований, проведенных в последнее десятилетие в СССР и за рубежом, сформулированы научные основы подбора эффективных катализаторов в ряду ГПС. Для катализа принципиальное значение имеет высокая бренстедовская кислотность гетерополикислот (ГПК), значительно превосходящих в этом отношении обычные минеральные кислоты [4] и традиционные кислотные катализаторы [5]. Использование ГПС в качестве катализаторов окислительных процессов основано на обратимости их редокс-превращений и способности к многоэлектронным окислительно-восстановительным реакциям [4]. Разработано много новых каталитических процессов с их участием, в том числе разнообразные процессы основного и тоиного органического синтеза [3, 4, 8], получение углеводородов из метанола [2, 7], фотовыделение водорода из воды [6] и другие. Некоторые из них уже начали использоваться в зарубежной промышленности, например жидкокомпозиционная гидратация пропилена в присутствии вольфрамовых ГПК [9] и парофазное окисление метакролеина в метакриловую кислоту на ГПС молибдена [5]. В будущем количество таких процессов несомненно увеличится. Катализаторы на основе ГПС характеризуются повышенной активностью по сравнению с известными традиционными аналогами. С их помощью нередко удается достигать и более высокой селективности, а также успешно решать экологические проблемы.

Данная работа посвящена рассмотрению современного состояния одного из наиболее важных направлений катализа гетерополисоединениями — кислотного катализа гетерополикислотами. Основное внимание уделено обсуждению кислотных свойств ГПК в растворах и твердом состоянии, их протонной структуры и закономерностей гомогенного и гетерогенного кислотного катализа. Использование ГПС как катализаторов окисления рассмотрено в обзорах [3—6].

II. СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ И В РАСТВОРЕ

Гетерополикислоты и их соли представляют собой полиоксосоединения, включающие анионы (гетерополианионы), построенные из металлокислородных октаэдров MO_6 как основных структурных единиц. Они содержат один или несколько гетероатомов X, которые обычно расположены в центре аниона (центральные атомы). Октаэдры MO_6 соединены между собой и образуют весьма прочный и компактный каркас гетерополианиона (ГПА). В качестве катионов могут выступать ионы водорода, щелочных и прочих металлов [10—12]. В настоящее время для ГПА молибдена, вольфрама, ванадия и ниобия известно более 20 типов структур, включающих от 4 до 40 атомов металла и от 1 до 9 гетероатомов [12]. Наибольшее значение для катализа имеют самые распространенные соединения, относящиеся к насыщенному 12-му ряду ($M:X=12$). Они содержат ГПА структуры Кеггина.



где X — центральный атом (Si^{IV} , Ge^{IV} , P^{V} , As^{V} и т. д.), x — степень его окисления, M — молибден или вольфрам, которые могут быть частично заменены другими металлами. В кислотном катализе преимущественно используют ГПК и их кислые соли, реже — нейтральные соли, способные генерировать сильные кислотные центры при взаимодействии с реакционной средой [7].

Рассматриваемые соединения обычно получают путем подкисления водного раствора, содержащего соль гетероэлемента, молибдат или вольфрамат щелочного металла, с последующим выделением соли ГПК в виде кристаллогидрата. Кислоты могут быть получены путем экстракции эфиром подкисленных растворов солей, а также с помощью ионного обмена [10].

Молекулярная структура ГПС 12-го ряда установлена Кеггином еще в 1934 г. путем рентгеновского анализа гидратов 12-вольфрамофосфорной кислоты [13]. Эта работа сыграла важнейшую роль в понимании закономерностей формирования структуры ГПС [10—12]. Структура Кеггина для аниона $XM_{12}O_{40}^{x-8}$ (α -изомер) показана на рис. 1. Она включает центральный тетраэдр XO_4 , окруженный 12-ю октаэдрами MO_6 , имеющими общие вершины и ребра. Октаэдры MO_6 сгруппированы в четыре триады M_3O_{12} , которые соединены между собой общими вершинами. Радиус ГПА составляет $\sim 0,6$ нм. В нем имеются: 12 квазилинейных связей $M—O—M$ между октаэдрами, входящими в разные триады

M_3O_{12} , 12 угловых связей $M—O—M$ между октаэдрами внутри одной триады, 4 связи $X—O—M$, которыми триады соединены с центральным атомом, и 12 концевых связей $M=O$. Указанные связи обладают характеристическими частотами колебаний в ИК-области спектра 600—1100 cm^{-1} [10—12, 14].

Кеггиновская структура обладает достаточно высокой прочностью. Она сохраняется в процессах гидратации — дегидратации и растворения ГПС, а также при замещении металла в ГПА, замене внешнесферных катионов и при не слишком глубоких окислительно-восстановительных превращениях [4, 5, 10—12].

Менее распространенным типом ГПС 12-го ряда являются соединения, содержащие анионы состава $XM_{12}O_{42}^{x-12}$, где M — молибден, а X —

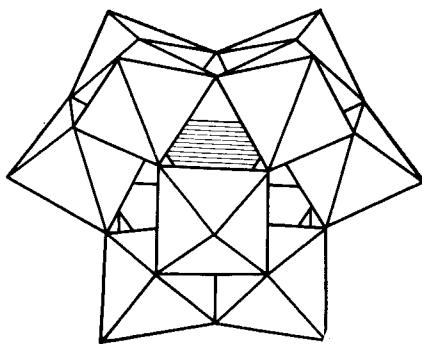


Рис. 1

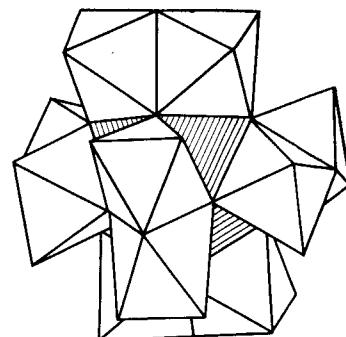


Рис. 2

Рис. 1. Структура гетерополианиона $XM_{12}O_{40}^{x-8}$ (α -изомер) [13]

Рис. 2. Структура гетерополианиона $XM_{12}O_{42}^{x-12}$ [10]

Рис. 3. Структура гетерополианиона $X_2M_{18}O_{62}^{2x-16}$ [10]

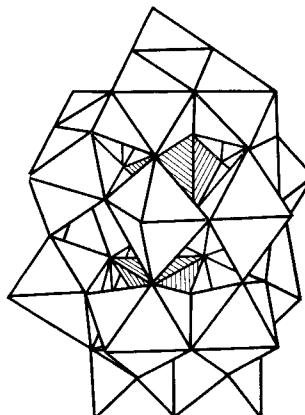


Рис. 3

церий (IV), уран (IV) или торий (IV). Они имеют структуру Декстера — Сильвертона (рис. 2) [10]. В этих соединениях центральный атом окружен 12-ю атомами кислорода и находится в центре икосаэдра. Октаэдры MO_6 совмещены попарно по общей грани.

Наряду с ГПС насыщенного 12-го ряда известны разнообразные производные ненасыщенных рядов; ГПС 11-го ряда XM_{11} имеют дефектную кеггиновскую структуру, в которой отсутствует один атом металла, а соединения 9-го ряда XM_9 получаются из соединений 12-го ряда удалением фрагмента M_3O_{12} . Последние димеризуются с образованием двухъядерных производных $X_2M_{18}O_{62}^{2x-16}$, имеющих структуру Доусона (рис. 3) [10]. Структура X_2Mo_{18} является хиральной вследствие небольшого смещения атомов Mo относительно друг друга в двух фрагментах XM_9 (симметрия D_3). Благодаря этому соединения X_2Mo_{18} могут быть использованы как катализаторы в асимметрическом синтезе (см. ниже). В отличие от X_2Mo_{18} соединения X_2W_{18} не обладают хиральностью, они имеют более высокую симметрию, близкую к D_{3h} [10].

Кристаллическая структура гетерополисоединений представляет собой трехмерную решетку, построенную из ГПА, катионов и молекул кристаллизационной воды. В отличие от жесткой молекулярной структуры 12-гетерополианионов она изменяется в широких пределах при варьировании химического состава соединений, а также условий их получения и термообработки [5, 14].

Водорастворимые ГПС (кислоты и соли многих металлов) кристаллизуются в виде гидратов, содержащих переменное количество молекул воды (до 30 и более). Большая часть кристаллизационной воды легко удаляется при нагревании до 100—150° [14]. Этот процесс является обратимым. Обычно полагают, что основная часть кристаллизационной воды находится в порах ГПС, подобно тому, как это имеет место в це-

литах [12]. Гетерополианионы в гидратах не связаны между собой, а их упаковка достигается за счет образования водородных связей с молекулами кристаллизационной воды [10–12]. Вследствие этого ГПА обладают заметной подвижностью в кристаллической матрице [15]. Молекулы воды в кристаллической ячейке образуют кластеры, поскольку водородная связь между ними сильнее, чем между молекулами воды и атомами кислорода ГПА [12].

В процессе дегидратации кеггиновская структура 12-гетерополианионов сохраняется, что подтверждается неизменностью ИК-спектров, однако параметры кристаллической решетки существенно меняются. Так, по данным рентгеновской дифракции, постоянная решетки $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 29H_2O$ равна 2,33 нм, тогда как $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ имеет постоянную решетку 1,25 нм [14]. Таким образом, при дегидратации элементарная ячейка сжимается и расстояние между соседними ГПА сокращается. Следовательно, в этом случае нельзя считать, что кристаллизационная вода имеет «цеолитную» природу. Однако удаление воды из нерастворимых солей кислоты $H_3[PW_{12}O_{40}]$ практически не изменяет их кристаллическую структуру, и здесь кристаллизационную воду можно считать «цеолитной» [14].

Подобно гидратам, ГПС образуют кристаллические сольваты с молекулами полярных органических веществ, таких как спирты, эфиры, кетоны, амины и т. д. Это свойство играет важную роль в гетерогенном катализе и проявляется в поведении ГПК как «псевдожидкой фазы» [5, 7] (см. ниже). Исследована природа сольватов и продукты их термического разложения [16].

Гетерополисоединения обладают достаточно высокой термостабильностью. Для кислот со структурой Кеггина она возрастает в ряду $H_4[SiMo_{12}O_{40}] < H_3[PMo_{12}O_{40}] < H_4[SiW_{12}O_{40}] < H_3[PW_{12}O_{40}]$, так что разложение последней происходит при температуре более 400° [17]. Соли обычно более стабильны, чем кислоты. Термическая устойчивость ГПС повышается в присутствии паров воды [18].

Гетерополикислоты, как правило, очень хорошо растворимы в воде и кислородсодержащих растворителях. Например, растворимость кислоты $H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot 8H_2O$ при 25° составляет: в воде — 88, этилацетате — 86 и диэтиловом эфире — 85 масс. % [11]. Растворимость резко снижается при использовании обезвоженных ГПК и тщательно осущесненных неводных растворителей [19]. В таких растворителях как бензол, петролейный эфир, хлороформ, ГПК не растворяются.

Состояние ГПС в растворе зависит от кислотности среды, состава и концентрации соединения и природы растворителя [4, 10, 11]. Структура Кеггина сохраняется в достаточно концентрированных растворах, однако в разбавленных растворах следует учитывать возможность деструкции ГПА. Гетерополианионы существуют в умеренно кислых растворах, в сильно кислой среде они подвергаются кислотному гидролизу с образованием оксокатионов металлов. В щелочной среде идет гидролиз с образованием анионов простых кислот соответствующих гетероатомов и металлов. Устойчивость ГПА к гидролизу в водных растворах падает в ряду металлов $W > Mo > V$ [11] и повышается в органических средах [4]. В последнее время в изучении состояния ГПС в растворах достигнут существенный прогресс благодаря применению спектроскопии ЯМР на ядрах ^{31}P , ^{51}V , ^{17}O , ^{183}W , ^{95}Mo и др. [10]. Метод ЯМР позволяет идентифицировать ГПА различных структурных типов, а также обнаружить геометрические изомеры, не нарушая равновесия в системе.

Гетерополианионы благодаря их большому размеру имеют низкую поверхностную плотность заряда. Поэтому ГПК и их соли практически полностью диссоциированы в водном растворе, а ГПА слабо сольватированы. Тем не менее насыщенные ГПА могут выступать в качестве лигантов и давать весьма прочные комплексы с ионами переходных и редкоземельных металлов. В образовании таких комплексов участвуют сразу несколько удобно расположенных периферийных групп $M=O$. Например, константы устойчивости комплексов анионов структуры Дексте-

ра — Сильвертона $\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}^{8-}$ и $\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}^{8-}$ с катионами Cu^{2+} и Er^{3+} составляют 10^5 — 10^6 л/моль [20, 21]. Катионы металла в этих комплексах связаны сразу с тремя атомами кислорода гетерополианиона, который, таким образом, является тридентатным макролигандом. Гетерополивольфраматы структуры Кеггина образуют комплексы с катионами Fe^{2+} , Fe^{3+} , MoO_2^{2+} , VO^{2+} , VO_2^+ , характеризуемые константами устойчивости $\sim 10^2$ л/моль [22]. Найдены и охарактеризованы комплексы гетерополивольфраматов с перекисью водорода [23]. Хорошо известны комплексы катионов металлов с дефектными анионами типа XM_{11} и X_2M_{17} [10], которые имеют вакансию в структуре Кеггина или Доусона, обладающую большой координирующей способностью.

Отдельные металл-кислородные фрагменты, входящие в компактную структуру ГПА, обладают заметной подвижностью, и поэтому каждый из них можно рассматривать как дискретный лиганд. Подвижность лигандов в ГПА установлена путем изучения изотопного обмена ^{99}Mo , ^{185}W и ^{17}O [24—27]. С помощью изотопа ^{32}P показано, что обмен центрального атома в $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ не происходит [24]. Изучены кинетика и механизм замещения $\text{W}(\text{VI})$ в анионах $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ и $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ катионами VO^{2+} , VO_2^+ , MoO_2^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} [22].

III. КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

Гетерополикислоты являются сильными многоосновными кислотами, значительно превосходящими по силе обычные минеральные кислоты [4]. Основность гетерополикислот $\text{H}_{8-x}[\text{X}^x\text{M}_{12}^{\text{VI}}\text{O}_{40}]$ где $\text{M}=\text{Mo}$ или W , вытекает из структуры Кеггина и доказана многочисленными прямыми измерениями [4, 11, 12].

1. Кислотность твердых гетерополикислот

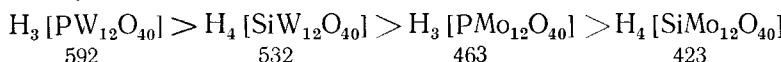
В кристаллических ГПК найдено два типа протонов [12, 28—30]: 1) нелокализованные гидратированные протоны, связанные с ГПА как единым целым и быстро обменивающиеся с протонами молекул воды гидратной оболочки кислоты; 2) негидратированные протоны, локализованные на периферийных атомах кислорода полианиона. При удалении кристаллизационной воды происходит дегидратация и локализация всех протонов. Таким образом, вода играет важную роль в формировании протонной структуры кристаллических ГПК [12]. Предполагается [31], что центрами локализации протонов в ГПА являются атомы кислорода углковых групп $\text{M}-\text{O}-\text{M}$, поскольку именно на них сосредоточена наибольшая электронная плотность вследствие менее сильного обратного $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия. Большинство спектральных (ПМР широких линий, ИКС) и структурных методов не позволяет однозначно решить вопрос о месте локализации протонов в полинионах [12]. В этом отношении перспективен метод ЯМР ^{17}O . Данные [26, 32], полученные этим методом, подтверждают, что в растворе протонируются атомы О углковых мостиков. Следует, однако, заметить, что в кристаллических и растворенных ГПК могут протонироваться разные центры.

Гидратированные протоны в высоководных гидратах ГПК находятся в виде ионов диоксония H_5O_2^+ и более сложных гидратов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ [12, 33, 34]. Это установлено методами ПМР и дифракции нейтронов на примере гексагидратов кислот PMo_{12} и PW_{12} . Ион H_5O_2^+ появляется в результате образования сильной квазисимметричной водородной связи $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}^+\cdots\text{OH}_2$. В кислоте $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot6\text{H}_2\text{O}$ он имеет практически плоское строение. Расстояние О—О в ионе диоксония существенно уменьшено из-за образования сильной водородной связи и составляет 0,237 нм. Ион диоксония связан водородными связями через протоны молекул воды с концевыми атомами кислорода групп $\text{M}=\text{O}$ в ГПА [34]. Заметим, что по данным [35] и в водных растворах сильных кислот простейшим устойчивым гидратом является ион диоксония, а не H_5O^+ . Раз-

личие между ионами H_3O^+ и H_5O_2^+ весьма невелико и определяется лишь степенью асимметрии водородной связи $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}^+\cdots\text{OH}_2$. Если эта связь симметрична, комплекс H_5O_2^+ следует считать ионом диоксона, если асимметрична — гидратом гидроксонаия $(\text{H}_3\text{O})^+\text{H}_2\text{O}$. По-видимому, для кислотного катализа такие тонкие различия не очень существенны.

Природа кислотных центров твердых ГПК установлена методом адсорбции оснований, главным образом пиридина [1, 14, 18]. Пиридин, адсорбированный на сильных бренстедовских кислотных центрах, находится в виде иона пиридиния $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$, а на льюисовских центрах — в виде комплекса с донорно-акцепторной связью. Различие ИК-спектров этих форм позволило установить, что весь адсорбированный на ГПК пиридин находится в виде иона пиридиния, т. е. кислотность ГПК имеет бренстедовскую природу [1, 14, 18].

Методами ПМР [30] и термодесорбции пиридина и аммиака [1, 14, 18, 36] установлен следующий ряд силы кристаллических ГПК (под формулами указана температура десорбции аммиака в $^{\circ}\text{C}$):



Кислотность фосфорных кислот выше, чем кремневых, а вольфрамовых кислот выше, чем молибденовых. Это согласуется с более высоким отрицательным зарядом на атомах кислорода в молибденовых кислотах по сравнению с вольфрамовыми. Эффективные заряды на атомах кислорода ГПК определены методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии [12]. Квантовохимические расчеты также показывают, что заряд на периферийных атомах кислорода возрастает при замене W на Mo [37].

Кристаллические ГПК имеют значительно более высокую кислотность по сравнению с такими традиционными твердыми кислотами, как алюмосиликаты, $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ и т. д. Так пиридин, адсорбированный на $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, полностью десорбируется при 300° , тогда как на $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ он прочно удерживается и при более высокой температуре в виде иона пиридиния [14]. Вместе с тем количество бренстедовских кислотных центров на единице площади поверхности $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ и $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ примерно одинаково [14].

Кристаллические ГПК во многих отношениях ведут себя подобно растворам. Это проявляется прежде всего в мобильности элементов их структуры. Как уже отмечалось, ГПА обладают заметной подвижностью [15]. Протоны ГПК быстро обмениваются с протонами молекул кристаллизационной воды [28—29]. Безводные ГПК обладают протонной проводимостью, причем пары воды ускоряют диффузию H^+ [30]. Атомы кислорода кристаллических ГПК так же, как и в растворе, обмениваются с кислородом воды [1]. Скорость такого обмена в ГПК значительно выше, чем в оксидах металлов. Кристаллические ГПК обмениваются также кислородом ^{18}O с CO_2 и O_2 . Скорость обмена уменьшается в ряду $\text{H}_2\text{O} \gg \text{CO}_2 \gg \text{O}_2$ [14]. Сходство молекулярной структуры и поведения ГПК в кристаллическом состоянии и в растворе позволяет рассматривать механизм гомогенных и гетерогенных катализитических реакций с их участием с единых позиций.

2. Кислотность гетерополикислот в растворе

В водных растворах разделение протонов ГПК на локализованные и нелокализованные не имеет достаточных оснований. Правильнее рассматривать ГПК как обычные многоосновные бренстедовские кислоты, в которых все протоны гидратированы и эквивалентны, и связаны не с отдельным основным центром, а с анионом в целом. В растворе все протоны кислоты способны замещаться другими катионами при условии достаточной стабильности ГПА в отношении щелочного гидролиза.

В водном растворе ГПК являются сильными кислотами, полностью диссоциированными по первым трем ступеням. При этом ступенчатый характер диссоциации незаметен вследствие нивелирующего влияния

Таблица 1

Константы диссоциации гетерополикислот в воде при 25°

pK	$H_6[PMo_{10}V_2O_{40}]$ [39]	$H_6[PMo_9V_3O_{40}]$ [39]	$H_7[PV_{12}O_{36}]$ [38]	$H_8[NpMo_{12}O_{42}]^*$ [40]	$H_8[CeMo_{12}O_{42}]^*$ [40]	$H_8[UMo_{12}O_{42}]^*$ [40]
pK_4	1,16	4,25	3,4	3,24	—	—
pK_5	2,14	1,62	4,9	3,43	2,12	—
pK_6	—	2,00	6,4	3,64	1,98	2,13
pK_7	—	—	7,9	4,28	2,99	3,02
pK_8	—	—	—	5,73	4,16	4,31

* При 20°.

растворителя. Последующая диссоциация идет ступенчато по мере повышения pH раствора. Измерены константы диссоциации, начиная с K_4 , для некоторых кислот структуры Кеггина и Декстера — Сильвертона в водном растворе [38—40] (табл. 1).

Неводные растворители оказывают дифференцирующее воздействие на диссоциацию кислот. Они более удобны для изучения ступенчатой диссоциации многоосновных кислот. Существенно также, что в неводных средах ГПК значительно устойчивее в отношении деструкции, чем в водных растворах [4]. В этаполе и ацетоне кислоты структуры Кеггина полностью диссоциированы по первой ступени и в значительной степени по второй, а такие кислоты как $H_3[PW_{12}O_{40}]$ и $H_4[PW_{11}VO_{40}]$ полностью диссоциированы по первой, второй и частично по третьей ступени. В менее полярной уксусной кислоте ГПК ведут себя как сравнительно слабые 1—1 электролиты [4, 41, 42]. В табл. 2 приведены константы ступенчатой диссоциации ГПК в ацетоне и уксусной кислоте и, для сравнения, константы диссоциации обычных минеральных кислот. Видно, что ГПК значительно сильнее обычных минеральных кислот, таких как H_2SO_4 , HBr , HCl , HNO_3 и даже $HClO_4$. Это имеет принципиальное значение для применения ГПК в кислотном катализе. Следует обратить внимание на то, что по кислотности серная кислота — традиционный кислотный катализатор — уступает ГПК на 2—5 единиц pK . Кислотность ГПК поразительно слабо зависит от их состава. Примечательно практически полное отсутствие влияния природы центрального атома, несмотря на то, что сила соответствующих простых кислот значительно различается (так, H_3PO_4 и H_3SiO_4 характеризуются в воде pK_1 2,12 и 9,7 соответственно [45]). Гетерополикислоты существенно сильнее соответствующих простых кислот, которые по своей силе являются слабыми или средними.

Наиболее просто различие в силе ГПК и обычных кислот может быть объяснено в рамках электростатической теории с учетом размеров анионов и количества доступных для делокализации заряда аниона атомов кислорода [4, 41, 42]. Поскольку ГПА значительно превосходят по размеру анионы обычных кислот, энергия связи протона в ГПК должна быть ниже, а их константы диссоциации выше по сравнению с обычными кислотами. Кроме того, чем более делокализован заряд аниона, тем меньше эффективный отрицательный заряд на его отдельных основных центрах, акцептирующих протоны, и, следовательно, тем слабее притяжение протона к аниону кислоты. Формальные отрицательные заряды гетерополианионов $PM_{12}O_{40}^{3-}$ и $SiM_{12}O_{40}^{4-}$ совпадают с зарядами анионов соответствующих простых кислот PO_4^{3-} и SiO_4^{4-} . Однако заряд, приходящийся на один внешний атом кислорода в ГПА, в 9 раз меньше, чем в фосфат- и силикат-ионе. Благодаря этому кислоты $H_{8-x}[XM_{12}O_{40}]$ значительно сильнее, чем $H_{8-x}[XO_4]$. Следует отметить интересную аналогию в свойствах ГПК и неорганических оксикислот общей формулы $XO_n(OH)_m$, где X — элемент подгруппы IVa—VIIa. Эти кислоты замечательны тем, что их сила растет с увеличением n , и при постоянном n мало зависит от m [47].

Слабое влияние состава ГПК на их кислотность тем не менее подчиняется определенной закономерности, которая более ясно видна в слу-

Таблица 2

Константы диссоциации гетерополикислот в ацетоне и уксусной кислоте при 25°

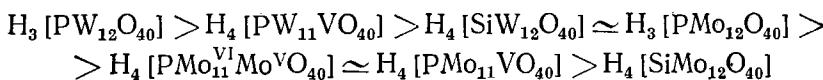
Кислота	Ацетон			Уксусная кислота
	pK ₁	pK ₂	pK ₃	
H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]	1,6	3,0	4,0	4,8
H ₄ [PW ₁₁ VO ₄₀]	1,8	3,2	4,4	4,7
H ₅ [PW ₁₀ V ₂ O ₄₀]	—	—	—	4,8
H ₄ [SiW ₁₂ O ₄₀]	2,0	3,6	5,3	5,0
H ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀]	2,0	3,6	5,3	4,7
H ₄ [PMo ₁₁ Mo ^{VI} O ₄₀]	2,1	3,7	5,5	—
H ₄ [PMo ₁₁ VO ₄₀]	2,1	3,7	5,6	4,7
H ₄ [SiMo ₁₂ O ₄₀]	2,1	3,9	5,9	4,8
H ₄ [GeW ₁₂ O ₄₀]	—	—	—	4,3**
H ₅ [GeW ₁₁ VO ₄₀]	—	—	—	4,7**
H ₆ [GeW ₁₀ V ₂ O ₄₀]	—	—	—	4,6**
HClO ₄	—	—	—	4,9***
HBr	—	—	—	5,6***
H ₂ SO ₄	6,6*	—	—	7,0***
HCl	4,3*	—	—	8,4***
HNO ₃	9,4*	—	—	10,1***

* Из [43].

** Из [44].

*** Из [46]. Величины pK, не отмеченные звездочками, взяты из [41, 42].

чае полярных растворителей. В малополярных растворителях, например в уксусной кислоте, возможно влияние ассоциации ионов. Ряд силы ГПК в ацетоне имеет вид [4, 42]:

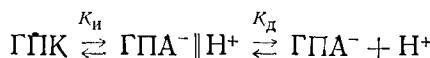


Близкая последовательность, обнаруженная по изменению химического сдвига протонов хлоралгидрата в присутствии ГПК, получена при использовании в качестве растворителя нитробензола [19]. Таким образом, ряд кислотности в растворах хорошо совпадает с последовательностью, найденной для твердых гидратов кислот. Такое совпадение закономерно, поскольку ГПК ведут себя примерно одинаково в твердом состоянии и в растворе.

Кислотность падает при восстановлении ГПК и замещении Mo или W на V, а также при замене центрального атома P на Si.

Во всех перечисленных случаях снижение кислотности при изменении состава ГПК сопровождается увеличением ее основности (количества эквивалентных протонов, связанных с ГПА). Указанная зависимость констант диссоциации ГПК от их основности согласуется с предсказанием электростатической теории. Рассматривая ГПА как проводящие сферы с зарядом, равным основности ГПК, а протоны как точечные положительные заряды, можно показать, что всякое изменение состава, приводящее к увеличению основности ГПК, ведет к уменьшению констант диссоциации [42]. Заметим, что замещение Mo на W в ГПА увеличивает константы диссоциации, но не меняет основности кислоты. Однако и в этом случае имеет место корреляция между кислотностью и эффективным зарядом на периферийных атомах кислорода аниона.

Отщепление протона от кислоты можно представить как процесс ионизации — диссоциации с промежуточным образованием ионной пары [48]:

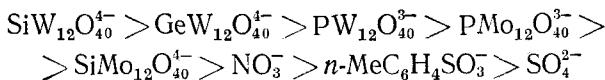


Установлено, что ГПК в растворе практически полностью ионизованы ($K_{\text{н}} \gg 1$) и существуют в виде сольватно-разделенных ионных пар [41, 42]. Таким образом, специфика кислотных свойств ГПК обусловлена

слабой электростатической связью протона с анионом в ионной паре. Следует подчеркнуть плодотворность электростатических представлений в химии ГПС, что обусловлено высокой степенью ионности связи катионов с полианионами и слабой сольватацией ГПС.

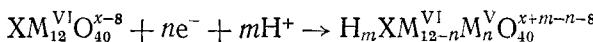
Концентрированные растворы ГПК представляют большой интерес для катализа. Кислотность концентрированных растворов $H_3[PW_{12}O_{40}]$ выше кислотности растворов серной и хлорной кислот той же концентрации. Различие в H_0 составляет 1—1,5 единиц [49]. Можно полагать, что значения H_0 близки для кислот различного состава, поскольку в разбавленных растворах константы диссоциации ГПК слабо зависят от состава.

Пользуясь понятиями о жестких и мягких кислотах и основаниях, можно сказать, что ГПА являются мягкими основаниями, слабо взаимодействующими с жесткой кислотой H^+ . По данным [19], кислоты по мягкости располагаются в ряд:



3. Связь между окислительными и кислотными свойствами гетерополисоединений

Гетерополисоединения являются многоэлектронными окислителями. Присоединение электронов приводит к увеличению основности ГПА и может сопровождаться его протонизацией. Восстановление гетерополианионов Mo и W с учетом протонизации можно представить уравнением



где $m \leq n$ [4, 10, 50]. Отсюда окислительный потенциал ГПА равен

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \{\text{XM}_{12}^{\text{VI}}\text{O}_{40}^{x-8}\} \{\text{H}^+\}^m / \{\text{H}_m\text{XM}_{12-n}^{\text{VI}}\text{M}_n^{\text{V}}\text{O}_{40}^{x+m-n-8}\}$$

где E_0 — стандартный редокс-потенциал, F — число Фарадея, в фигурных скобках — активности ионов. Величины E_0 как правило неизвестны из-за отсутствия данных о равновесиях ГПА в растворе. Вместо них часто используют соответствующие им формальные редокс-потенциалы, которые зависят от pH и концентрации ГПА [50]. Из последнего уравнения видно, что окислительный потенциал ГПА зависит от кислотности среды, по крайней мере в области pH, где анион протонируется при восстановлении. Вольфрамовые анионы структуры Кеггина благодаря высокой кислотности соответствующих им кислот при восстановлении в кислом водном растворе ($\text{pH} \leq 1$) могут нести заряд до —6 без присоединения протонов [51]. В неводных средах их заряд значительно меньше.

Окислительный потенциал ГПС зависит от природы как металлов, так и центрального атома [4, 50, 52] (табл. 3). Окислительный потенциал убывает в ряду металлов $\text{V} > \text{Mo} > \text{W}$. Центральный атом — ион постоянной валентности — влияет на редокс-потенциал через изменение заряда ГПА: чем выше заряд аниона, тем ниже окислительный потенциал [4, 50, 52]. Зависимость редокс-потенциала от заряда аниона часто является линейной и может быть предсказана с помощью электростатической теории [52].

Методом температурно-программированного восстановления показано, что легкость восстановления твердых ГПК водородом снижается в ряду $\text{PMo}_{10}\text{V}_2 \simeq \text{SiMo}_{12} \geq \text{PMo}_{12} \simeq \text{PMo}_6\text{W}_6 > \text{PMo}_2\text{W}_{10} > \text{PW}_{12} \simeq \text{SiW}_{12}$, а соли 12-молибдофосфорной кислоты — в ряду $\text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ [5, 58]. Процесс значительно облегчается, если восстановлению подвергается смесь кислот с катализатором Pd/C. Таким образом, способность к восстановлению твердых ГПК достаточно хорошо коррелирует с их редокс-потенциалом в растворе.

Таблица 3
Редокс-потенциалы гетерополисоединений структуры Қеггина в водном растворе

Редокс-система	n_e	E_0 , В	Ссылки
V (V) \rightarrow V (IV)			
PV ^V W ₁₁ /PV ^{IV} W ₁₁	1	0,78	[53]
PV ^V Mo ₁₁ /PV ^{IV} Mo ₁₁	1	0,68	[54]
PV ₂ ^V Mo ₁₀ /PV ₂ ^{IV} Mo ₁₀	2	0,71	[54]
PV ₃ ^V Mo ₉ /PV ₃ ^{IV} Mo ₉	3	0,71	[54]
PV ₄ ^V Mo ₈ /PV ₄ ^{IV} Mo ₈	4	0,71	[54]
Mo (VI) \rightarrow Mo (V)			
PMo ₁₂ ^{VI} /PMo ₉ ^{VI} Mo ₃ ^V	3	0,65	[55]
SiMo ₁₂ ^{VI} /SiMo ₉ ^{VI} Mo ₃ ^V	3	0,63	[55]
W (VI) \rightarrow W (V)			
BW ₁₂ ^{VI} /BW ₁₁ ^{VI} W ^V	1	-0,36	[56]
GeW ₁₂ ^{VI} /GeW ₁₁ ^{VI} W ^V	1	-0,02	[56]
SiW ₁₂ ^{VI} /SiW ₁₁ ^{VI} W ^V	1	-0,05	[56]
PW ₁₂ ^{VI} /PW ₁₁ ^{VI} W ^V	1	0,15	[56]
Co (III) \rightarrow Co (II)			
Co ^{III} W ₁₂ /Co ^{II} W ₁₂	1	1,0	[57]

Примечания: атомы О и заряды в формулах опущены, n_e — число переносимых электронов, E_0 относительно нормального водородного электрода.

Вопрос о связи между окислительными и кислотными свойствами ГПК имеет важное значение для их использования в качестве кислотных катализаторов. Сопоставление констант диссоциации и окислительных потенциалов ГПК (табл. 2, 3) свидетельствует, что между ними нет никакой корреляции. Вместе с тем следует учитывать, что константы диссоциации ГПК уменьшаются при их восстановлении. Таким образом, каталитическая активность ГПК должна зависеть от восстановительной способности реакционной среды.

В этой связи представляют интерес данные о кинетике редокс-реакций ГПА с различными одноэлектронными восстановителями и окислителями. Установлено [59], что наблюдаемые кинетические закономерности хорошо соответствуют теории Маркуса. Таким образом, эта теория может быть использована для предсказания устойчивости ГПК в восстановительной среде в условиях кислотного катализа.

IV. КИСЛОТНЫЙ КАТАЛИЗ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТАМИ

Гетерополикислоты давно применяют в катализе [3, 10, 11], однако систематические исследования в этой области начались сравнительно недавно. Перспективность использования ГПК в качестве кислотных катализаторов определяется их высокой бренстедовской кислотностью, превышающей кислотность обычных катализаторов. Поскольку ГПК хорошо растворимы в воде и кислородсодержащих растворителях, а также обладают достаточно высокой термостабильностью в твердом состоянии, их применяют в качестве как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов. Гетерополикислоты W и Mo обладают приемлемыми технологическими характеристиками. В отличие от обычных минеральных кислот они нетоксичны, нелетучи, не имеют запаха, стабильны при длительном хранении. Хотя ГПК значительно дороже таких кислот, как

серная и соляная, их использование часто экономически оправдано благодаря высокой эффективности катализитического действия.

Предпочтительными катализаторами в ряду ГПК являются вольфрамовые кислоты [4]. Это обусловлено их более высокой кислотностью, гидролитической и термической стабильностью, а также более низким окислительным потенциалом по сравнению с кислотами Mo и V. В гетерогенном катализе наряду с ГПК используют их соли с такими катионами, как Ag^+ , Cu^{2+} , Pd^{2+} , Al^{3+} и т. д. [7]. Механизм образования кислотных центров в таких системах рассмотрен ниже. Силу и количество кислотных центров ГПК катализаторов можно регулировать путем подбора внешнесферного катиона, замены центрального атома и металла в структуре поликатиона, а также за счет использования носителей различной природы и изменения концентрации кислоты на носителе [5]. Как в гомогенном, так и в гетерогенном катализе гетерополикислотами обычно хорошо выполняется правило Бренстеда: катализическая активность коррелирует с силой кислотных центров катализатора.

В табл. 4 приведены примеры реакций, катализируемых ГПК, многие из которых представляют практический интерес. Несмотря на то что ГПК превосходят традиционные кислотные катализаторы не только по активности, но и по селективности. Это обусловлено тем, что они позволяют проводить процесс в более мягких условиях. Кроме того, благодаря инертности аниона ГПК не вступают в побочные реакции с органическими реагентами, что характерно для обычных минеральных кислот (сульфирование, хлорирование и т. д.) [4].

1. Гомогенный кислотный катализ

В этом разделе основное внимание уделено следующим вопросам: а) сравнению ГПК и обычных минеральных кислот по их катализической активности и селективности; б) зависимости активности ГПК от их состава; в) связи между активностью ГПК и их кислотностью; г) влиянию окислительных свойств ГПК на их катализическое действие.

Гидратация низших олефинов является первым примером практического применения ГПК в кислотно-катализитическом процессе [9]. Применение ГПК на носителях в качестве гетерогенных катализаторов гидратации олефинов известно давно. Они активнее промышленного катализатора $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ и не подвергаются уносу [83]. В разработанном сравнительно недавно гомогенном процессе [9] олефины от этилена до бутена превращаются в спирты с селективностью 95–99% при 170–350° и давлении 10–30 МПа в присутствии 10^{-5} – 10^{-3} моль/л водных растворов $\text{H}_3[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$, $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, $\text{H}_3[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$, $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, $\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ и их растворимых солей. Катализическая активность ГПК в соответствии с их силой, выше активности серной и азотной кислот [79]. Основным преимуществом гомогенной гидратации олефинов по сравнению с гетерогенным процессом является достижение более высокой степени превращения олефина за счет увеличения концентрации воды и применения повышенного давления. Недавно появились сведения о промышленной жидкоконтактной гидратации пропилена под действием ГПК [9].

Присоединение карбоновых кислот к олефинам (этерификация олефинов) гладко протекает в растворе в присутствии 10^{-4} – 10^{-2} моль/л вольфрамовых и молибденовых ГПК при 20–140° с селективностью по отношению к сложным эфирам вторичных спиртов ~100% [4, 62]. Серная кислота, обладающая более низкой кислотностью, в 30–90 раз менее активна, чем ГПК [62]. Активность вольфрамовых кислот в 2–2,5 раза выше, чем молибденовых, несмотря на практическое совпадение их констант диссоциации. Это обусловлено различием в окислительных потенциалах кислот. Молибденовые кислоты, являющиеся более сильными окислителями, восстанавливаются в ходе реакции компонентами реакционной смеси и теряют кислотность, тогда как вольфрамовые кис-

Таблица 4

Кислотный катализ гетерополикислотами

Реакция	Катализатор	T, °C	α, %	A	Ссылки
Гидратация — дегидратация					
$\text{RCH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RCH}(\text{OH})\text{CH}_3$	PW_{12} , SiW_{12} , PMo (гом.)	170—350	95—99	2—4	[9]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	PW_{12} , PMo_{12} (гом.)	60	—	100	[3, 60]
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	PW_{12} (гет.)	150	100	100	[61]
Этерификация					
$\text{RCH}=\text{CH}_2 + \text{R}'\text{COOH} \rightarrow \text{RCH}(\text{OOCR}')\text{CH}_3$	PW_{12} (гом.)	20—140	100	30—90	[62]
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$	$\text{PW}_{12}/\text{SiO}_2$, PW_{12}/C , SiW_{12}/C	90	100	300	[63, 64]
$m\text{-}p\text{-}t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} \rightarrow (m\text{-}p\text{-}t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	PW_{12}/C , SiW_{12}/C	106	—	—	[65]
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$	SiW_{12} , PW_{12} , PMo_{12} (гом.)	160	—	3	[66]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HOAc} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OAc} + \text{H}_2\text{O}$	PW_{12}/C , SiW_{12}/C	120—150	96—100	≥ 2	[36]
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OAc} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OAc} + n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	PMo_{12} , PW_{12} (гом.)	110	—	4—10	[67]
Разложение					
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{COOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COCH}_3$	PMo_{12} (гом.)	25—60	≥ 99	≥ 100	[68]
$\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	PW_{12} (гет.)	150	100	—	[69]
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	PW_{12} , SiW_{12} (гет.)	240	100	4	[70]
Нитрование					
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{PW}_{12}/\text{SiO}_2$	270	—	—	[66]
Алкилирование — деалкилирование					
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{SiW}_{12}/\text{SiO}_2$	150	73	60	[71]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HC}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	PW_{12} (гет.)	250	—	—	[69]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$	PW_{12} (гет.)	250	—	—*	[5, 72]
	PW_{12} , SiW_{12} (гом.)	118	97	≥ 100	[73]

Реакции эпоксидов						
$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \rightarrow \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$						
$\text{RR}'\text{C}-\text{CH}_2 + \text{R}''\text{OH} \rightarrow \text{RR}'\text{C}(\text{OR}'')\text{CH}_2\text{OH} + \text{RR}'\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OR}''$						
$\text{H}_2\text{C}-\text{CHCH}_2\text{Cl} + \text{HOAc} \rightarrow \text{AcOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OAc}$						
Ацетолиз						
$\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 + \text{HOAc} \rightarrow \text{AcOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAc} + \text{H}_2\text{O}$						
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O} + \text{HOAc} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{OAc} + \text{H}_2\text{O}$						
$\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 + \text{Ac}_2\text{O} \rightarrow (\text{AcOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$						
Изомеризация						
$\text{Бутен-1} \rightarrow \text{бутен-2}$						
$\text{цис-Бутен-2} \rightarrow \text{транс-Бутен-2}$						
$\text{o-Ксиолол} \rightarrow \text{n-Ксиолол} + \text{m-Ксиолол}$						
$\text{n-Алкан} \rightarrow \text{изо-Алкан}$						
Конденсация						
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow 1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$						
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$						
$n \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow -(-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-)_n- + (n-1)\text{H}_2\text{O}$						
Реакции метанола и CO						
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{олефины} + \text{алканы}$						
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH}$						
$\text{CO} + \text{ROH} \rightarrow \text{RCOOH}$						
Полимеризация, олигомеризация						
$n \text{RCH}=\text{CH}_2 \rightarrow -(-\text{CHR}-\text{CH}_2-)_n-$						

SiW ₁₂ /SiO ₂ , SiMo ₁₂ /SiO ₂	100—260	—	—	—	[74]
PW ₁₂ , PMo ₁₂ , SiW ₁₂ (гом.)	50	95—97	—	—	[75]
PW ₁₂ , PMo ₁₂ , SiW ₁₂ , GeW ₁₂ (гом.)	30	~100	—	10 ³ **	[19]
PW ₁₂ , SiW ₁₂ , PMo ₁₂ (гом.)	95	—	—	>100**	[19]
PW ₁₂ , SiW ₁₂ , PMo ₁₂ (гом.)	118	—	—	100**	[19]
SiW ₁₂ , PW ₁₂ , GeW ₁₂ (гом.)	50	89—95	—	>10 ³	[19]
PW ₁₂ (гет.)	—	—	—	—	[61]
PW ₁₂ (гет.)	25—100	—	—	—	[69]
PW ₁₂ (гет.)	300	—	—	—	[76]
Pd — PW ₁₂ /SiO ₂	210	87	—	—	[77]
PW ₁₂ , PMo ₁₂ , SiW ₁₂ (гом.)	25	40—55	—	—	[78]
PMo ₁₂ , PW ₁₂ (гом.)	45	—	—	50	[79]
PW ₁₂ (гом.)	25	—	—	—	[5, 80]
PW ₁₂ , SiW ₁₂ (гет.) ***	300	—	—	—	[2, 7]
PMo ₁₂ , SiW ₁₂ (гет.)	200—300	—	—	—	[81]
PMo ₁₂ , SiW ₁₂ (гет.)	200—300	—	—	—	[81]
PW ₁₂ /Al ₂ O ₃	300	—	—	—	[82]

Обозначения: XM₁₂ — гетерополиислосы $\text{H}_{8-x}[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]$ и, в некоторых случаях, их соли; гом. — гомогенная, гет. — гетерогенная катализитические системы; T — температура; A — отношение катализитической активности ГПК к активности минеральной кислоты (H_2SO_4) в гомогенных реакциях или алюмосиликата в гетерогенных реакциях; α — селективность.

* Алюмосиликат проявляет заметную активность лишь выше 400° [5, 72].

** Активность ГПК по отношению к *n*-толуолсульфокислоте.

*** Наряду с кислотами активны соли Ag^{+} , Cu^{2+} , Al^{3+} .

лоты не восстанавливаются, поскольку их окислительный потенциал существенно ниже.

Деалкилирование производных 2,6-ди-*трет*-бутилфенола в 2-*трет*-бутилфенолы служит ключевой стадией получения широко распространенных фенольных антиоксидантов. Кислоты PW_{12} и SiW_{12} являются высокоактивными гомогенными и гетерогенными катализаторами этой реакции [73, 84, 85]. Гетерогенный процесс идет при 130 — 150° в присутствии катализатора (менее 1%), находящегося в расплаве субстрата [84, 85]. Молибденовые кислоты быстро дезактивируются в результате восстановления реакционной средой. Гетерополикислоты в десятки раз активнее таких гетерогенных катализаторов, как ионообменные смолы, алюмосиликаты, сульфат алюминия и т. д. Гомогенный процесс еще более эффективен. В растворе уксусной кислоты деалкилирование идет уже при 80° [73]. Каталитическая активность ГПК коррелирует с их кислотностью и более чем в 100 раз превышает активность серной кислоты.

Переэтерификация бутилацетата в этилацетат протекает в растворе этанола при 110 — 130° в присутствии 10^{-4} — 10^{-2} моль/л ГПК вольфрама или молибдена [67]. В этой реакции ГПК в 4—10 раз активнее серной кислоты. Против ожидания, кислоты молибдена оказались здесь активнее кислот вольфрама. В ходе реакции кислоты Mo восстанавливаются и, вероятно, частично распадаются. По-видимому, истинным катализатором являются алкоголятные комплексы Mo, образующиеся при распаде ГПК. В согласии с этим порядок реакции по ГПК молибдена ниже первого (порядок по вольфрамовым кислотам — первый). Отметим, что, как известно, алкоголятные комплексы титана и циркония эффективно катализируют реакции этерификации [86]. Восстановление и распад молибденовых кислот наблюдали также в реакциях ацетолиза эфиров [19].

Кислотное разложение гидроперекиси кумола лежит в основе наиболее распространенного промышленного метода получения фенола и ацетона. Для этой реакции предложено много гомогенных и гетерогенных катализаторов, однако только серная кислота находит практическое применение, хотя процесс в ее присутствии недостаточно селективен и дает фенольные сточные воды [87]. Гетерополикислоты являются очень активными и селективными гомогенными катализаторами разложения гидроперекиси кумола [68, 88]. По сравнению с серной кислотой они снижают выход фенольной смолы и количество сточных вод и повышают качество получаемого фенола. Константа скорости реакции (k) коррелирует с кислотностью ГПК (в ацетоне при 25° [68]):

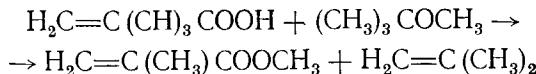
Катализатор	PW_{12}	$PW_{11}V$	PMo_{12}	SiW_{12}	$PMo_{11}V$	$SiMo_{12}$
$10^4 k, \text{ с}^{-1}$	8,0	6,4	6,3	5,8	4,2	3,5
pK_2	3,0	3,2	3,6	3,6	3,7	3,9

Серная кислота на 2—3 порядка менее активна по сравнению с ГПК.

Наиболее селективным катализатором разложения гидроперекиси кумола является 12-молибдофосфорная кислота [88]. Вольфрамовые кислоты существенно менее избирательны. Вероятнее всего, это обусловлено различием в окислительных свойствах кислот молибдена и вольфрама. Дело в том, что в присутствии гидроперекиси, являющейся сильным окислителем, ГПК находятся в окисленном состоянии. После завершения разложения гидроперекиси реакционная среда становится восстановительной, в ней молибденовые ГПК быстро восстанавливаются и теряют каталитическую активность. Вольфрамовые ГПК и обычные минеральные кислоты не восстанавливаются и продолжают после завершения разложения гидроперекиси катализировать побочные реакции конденсации. Таким образом, окислительные свойства ГПК могут в определенных условиях играть и положительную роль в кислотном катализе.

Разработан селективный полупромышленный метод получения метилметакрилата путем гомогенной этерификации метакриловой кислоты метил-*трет*-бутиловым эфиром (МТБЭ) в присутствии гетерополикислот

Mo и W при 110—150° [89]:



Начальной стадией является разложение МТБЭ на метанол и изобутилен. В качестве побочного продукта образуется димер изобутилена, выход которого можно значительно уменьшить непрерывным удалением изобутилена из реактора.

Новым интересным направлением катализа гетерополикислотами является асимметрический синтез. Недавно найдено, что хиральная кислота $\text{H}_6[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]$ может быть использована в качестве катализатора асимметрической поликонденсации бензилового спирта [90]. В присутствии гомогенной системы *l*-брюции — $\text{H}_6[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]$ бензиловый спирт превращается в оптически активный полибензил:



В случае нехиральной кислоты $\text{H}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ образуется оптически неактивный полибензил.

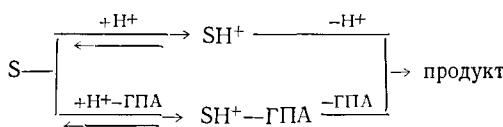
Гомогенные реакции, катализируемые гетерополикислотами обычно имеют первый порядок по субстрату (S). Порядок по катализатору зависит от ионизирующей способности растворителя. Так, в средах, в которых степень диссоциации ГПК мала, он является первым. Например, скорость реакций этерификации олефинов и деалкилирования производных 2,6-ди-*тетрет*-бутилфенола в уксусной кислоте [62, 73] описывается выражением:

$$v = k[\text{ГПК}][\text{S}]$$

В более полярных растворителях, в которых степень диссоциации ГПК значительна, процесс нередко протекает в соответствии с кинетическим уравнением

$$v = (k_1[\text{H}^+] + k_2[\text{H}^+ - \text{ГПА}])[\text{S}]$$

где $\text{H}^+ - \text{ГПА}$ — кислый гетерополианион. Примерами таких реакций являются разложение гидроперекиси кумола на фенол и ацетон в среде ацетона ($\text{H}^+ - \text{ГПА} = \text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^-$) [68], гидратация изобутилена [3, 79] и циклизация бутандиола-1,4 в тетрагидрофуран [66] в водном растворе ($\text{H}^+ - \text{ГПА} = \text{HSiW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$). В этом случае реакция идет по двум маршрутам: специфического катализа ионом H^+ и общего катализа гетерополианионом.



Таким образом, ГПК как гомогенные катализаторы обладают более высокой активностью, чем обычные кислоты, в частности серная кислота. Это позволяет осуществлять катализитические процессы при более низкой концентрации катализатора, что часто повышает избирательность и позволяет сократить количество сточных вод при нейтрализации катализатора.

2. Гетерогенный катализ

а) Общая характеристика

В гетерогенном катализе ГПК и их соли применяют в виде как массивных, так и нанесенных катализаторов. Лучшими носителями являются нейтральные подложки — силикагель и активированный уголь. Основные носители, такие как Al_2O_3 и MgO , непригодны, поскольку они нейтрализуют ГПК [36]. Свойства катализаторов на основе солей существенно зависят от природы катиона металла, степени замещения водорода на металл в кислоте и растворимости соли. Температура, при которой используются гетерополикислотные катализаторы, как правило, не превышает 300—350°, что находится в пределах термической устойчивости

сти вольфрамовых кислот. Поскольку ГПК и водорастворимые соли сильно гидратированы, их подвергают предварительной термообработке в вакууме при 100—300° с целью удаления кристаллизационной воды. Такая термообработка не разрушает структуру ГПА. Вакуумирование ГПС при 130° в течение 1 ч снижает количество воды до 1—2 молекул на один ГПА [69]. Нерастворимые соли гидратированы в значительно меньшей степени. Вода в них имеет цеолитный характер и легко удаляется вакуумированием при 25° [14].

Массивные кислоты и их растворимые соли характеризуются низкой удельной поверхностью (1—5 м²/г), которая мало зависит от условий термообработки [69, 91]. Удельная поверхность нерастворимых цезиевых солей достигает 100—200 м²/г. Кислые цезиевые соли $Cs_{3-x}H_x[PW_{12}O_{40}]$ ($x=0,15—0,5$), обладающие развитой поверхностью, представляют интерес как нерастворимые кислотные катализаторы [5, 92]. Они отличаются более высокой термостабильностью, чем исходные кислоты [5].

Пористость массивных образцов кислот PMo_{12} и PW_{12} незначительна. Так, $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ при 25° имеет объем пор 0,026 см³/г при широком распределении пор по радиусам. После обработки в вакууме при 110° объем пор не меняется, но на кривой распределения пор по размерам появляется узкий пик, соответствующий радиусу ~2 нм. Такие поры образуются в результате изменения кристаллической структуры кислоты при дегидратации, приводящей к возникновению пустот и сжатию кристаллической ячейки. После вакуумирования при 450° этот пик исчезает; распределение пор вновь становится широким, что объясняется дальнейшим сближением ГПА [93].

Исследование кислот PW_{12} и SiW_{12} , нанесенных на силикагель, методом рентгеновской дифракции показало, что фаза ГПК на поверхности носителя образуется при ее содержании ~20 масс. % [36]. По данным термодесорбции аммиака, сила ГПК на силикагеле, как и в случае массивных кислот, уменьшается при переходе от PW_{12} к SiW_{12} и не зависит от ее концентрации на носителе [36]. Гетерополикислоты на активированном угле обладают высокой активностью и не смываются водой и органическими растворителями [65]. Такие катализаторы перспективны для суспензионных процессов. При нанесении на окись алюминия наблюдалось разрушение вольфрамовых ГПК, даже если основность Al_2O_3 снижали путем предварительной обработки HCl [36].

Активность нанесенных катализаторов обычно возрастает с увеличением содержания ГПК до 15—30 масс. % (что соответствует примерно монослоиному покрытию) и далее от него не зависит [36, 66]. Активность нанесенных катализаторов в расчете на одну молекулу кислоты намного выше активности массивных образцов кислот. Это касается таких реакций, как алкилирование бензола этиленом, этерификация уксусной кислоты этанолом, дегидратация пропанола-2 [36], парофазное нитрование бензола [66] и т. д.

б) «Псевдожидкая фаза»

Водорастворимые ГПС обладают высоким сродством к молекулам полярных веществ, таких как спирты, кетоны, эфиры, амины и т. п. Эти вещества в большом количестве абсорбируются в объеме кристаллических ГПС с образованием сольватов. Это явление не следует смешивать с адсорбией в микропорах обычных сорбентов [1, 5, 7]. В табл. 5 представлены данные об абсорбции и адсорбции полярных и неполярных веществ кислотой $H_3[PW_{12}O_{40}]$. Указаны полная сорбция вещества при 25° и его количество, которое необратимо удерживается после вакуумирования при 25°. Для полярных молекул оно соответствует наличию 50—100 слоев сорбата на поверхности $H_3[PW_{12}O_{40}]$. Кислородсодержащие соединения практически полностью десорбируются при 100—150°, производные азота требуют применения более высоких температур. Сорб-

Таблица 5

Сорбция различных веществ кислотой $H_3[PW_{12}O_{40}]$ при 25° [5]

Вещество	Сорбция *	
	неборимая	полная
Пиридин	6,0	9
Аммиак	3,2	4,3
Метанол	2,2	>10
Изопропанол	6,3	>10
Этилен	0,03	0,04
Бутен-1	0,2	0,25
Бензол	0,1	0,5

* Количество сорбированных молекул вещества на одну молекулу ГПК.

ция неполярных углеводородов (алканы, олефины, арены) незначительна. Они адсорбируются лишь на поверхности ГПК.

Благодаря быстрой абсорбции полярных молекул их катализитические превращения могут протекать не только на поверхности, но и в объеме массивных ГПК. Твердые ГПК ведут себя в отношении полярных веществ подобно очень концентрированным растворам, т. е. в катализитической реакции принимают участие все, а не только поверхностные протоны кислоты. Это необычное для гетерогенного кислотного катализа явление, свойственное массивным ГПК, характеризуют термином «псевдожидкая фаза» [1, 5]. Подразумевается способность кристаллических ГПК осуществлять катализитические превращения полярных веществ в объеме катализатора подобно реакциям в гомогенных системах.

В отличие от полярных молекул неполярные реагенты не способны абсорбироваться в объеме ГПК; они взаимодействуют лишь с поверхностью катализатора. Свойством «псевдожидкой фазы» обладают также растворимые соли ГПК. Нерастворимые соли, не абсорбирующие полярные молекулы, им не обладают.

По своим катализитическим свойствам в отношении молекул полярных веществ массивные ГПК до некоторой степени подобны цеолитам. В обоих случаях доступны практически все кислотные центры катализатора: в ГПК — за счет абсорбции субстрата в объеме, в цеолитах — благодаря очень большой внутренней поверхности. Однако если в случае ГПК это справедливо лишь для полярных молекул, то в цеолите — для любых молекул, размеры которых не превышают диаметра каналов цеолита. В отличие от цеолитов гетерополикислоты не обладают достаточно выраженным молекулярно-ситовым действием, поскольку они не имеют строго упорядоченной пористой структуры.

Исследованию «псевдожидкой фазы» посвящено довольно много работ [1, 5, 7, 94—98]. К числу псевдогомогенных относят реакции дегидратации спиртов (этанола, пропанола-2, бутанола-2) [69, 94], конверсии метанола в углеводороды [7, 95], разложения муравьиной кислоты [69] и другие. Кинетически «псевдожидкая фаза» проявляется себя в том, что скорость реакции, катализируемой нанесенной ГПК, оказывается пропорциональной концентрации, а не поверхности активного компонента. Такие зависимости найдены при изучении конверсии метанола на нанесенных серебряной и медной солях PW_{12} [97, 98]. Однако в случае самих ГПК скорость, вначале обычно возрастающая по мере увеличения количества кислоты на носителе, затем выходит на плато; таким образом, удельная катализитическая активность в расчете на одну молекулу ГПК снижается. Это можно объяснить тем, что при увеличении количества нанесенной кислоты лимитирующей стадией катализитического процесса становится абсорбция субстрата в объеме катализатора. Последнее аналогично внутридиффузионному торможению в случае

обычных пористых катализаторов. Другим возможным объяснением является значительный вклад поверхностной реакции.

Свидетельством псевдогомогенности может служить корреляция катализитической активности с кислотностью массивных образцов ГПК. Так, для указанных выше реакций скорость почти линейно снижается по мере замещения H^+ в $H_3[PW_{12}O_{40}]$ на натрий или при добавлении пиридина, падая практически до нуля при введении трех молекул пиридина или трех ионов натрия на анион PW_{12} [7, 69, 94, 95]. В случае поверхностных реакций определяющую роль играет величина удельной поверхности катализатора. Например, в процессе конверсии диметилового эфира в углеводороды нерастворимая соль $Cs_{2,5}H_{0,5}[PW_{12}O_{40}]$ (поверхность 101 m^2/g) обладает более высокой активностью в расчете на единицу массы катализатора, чем $H_3[PW_{12}O_{40}]$ (поверхность 5 m^2/g) [92].

Благодаря близости свойств кристаллических и растворенных ГПК их кислотность в твердом состоянии и в растворе практически одинаково зависит от состава кислоты. Вследствие этого скорость псевдогомогенных реакций, катализируемых твердыми ГПК, обычно хорошо коррелирует с константами диссоциации кислот в растворе и с силой твердых кислот, измеренной методом термодесорбции аммиака или пиридина. Так, активность массивных ГПК в дегидратации пропанола-2 при 100° уменьшается в последовательности $PW_{12} > SiW_{12} > PW_{10}V_2 > PMo_{12} \sim PMo_{10}V_2 \sim SiMo_{12}$ [1, 5], которая близка к ряду кислотности в растворе (см. табл. 2). Меньшая активность PMo_{12} по сравнению с SiW_{12} объясняется восстановлением PMo_{12} в ходе реакции [5].

Абсорбция пропанола-2 в объеме катализатора при протекании дегидратации на $H_3[PW_{12}O_{40}]$ доказана путем быстрой замены пропанола-2 d_0 в газовом потоке на пропанол-2 d_8 [94]. В отсутствие катализатора d_0 -молекулы быстро (в течение 2 мин) замещались d_8 -молекулами на выходе из реактора. В присутствии катализатора такой обмен занимал значительно больше времени (~20 мин), что подтверждает сорбцию спирта в объеме ГПК. Эти данные позволили оценить количество спирта в катализаторе, которое составило около 7 молекул на анион, что соответствовало бы покрытию поверхности $H_3[PW_{12}O_{40}]$ примерно 100 монослоями спирта. Это убедительно доказывает присутствие пропанола-2 в объеме катализатора. Найдено также, что скорость абсорбции в 50 раз выше скорости дегидратации пропанола и, следовательно, абсорбция не лимитирует катализитическую реакцию в этих условиях (80°).

Естественно возникает вопрос об относительном вкладе объемной и поверхностной реакций в наблюдаемую катализитическую активность гетерополикислотных катализаторов. Ответ на него можно дать, сопоставив активности массивных образцов кислот и дисперсных кислот на носителях на примере реакций, для которых характерна псевдогомогенность. Как уже отмечалось, в большом числе реакций катализитическая активность нанесенных на инертные носители ГПК в расчете на одну молекулу кислоты намного выше, чем массивных образцов кислот. Это наблюдается как в поверхностных реакциях (алкилирование бензола этиленом [36], изомеризация бутена-1 [94]), так и в типичной объемной реакции дегидратации пропанола-2 [36]. Лишь в конверсии метанола на серебряной и медной солях PW_{12} удельная катализитическая активность не зависит от концентрации нанесенного ГПС [97, 98]. Однако это может быть связано с особенностью формирования кислотных центров в солях ГПК (см. ниже). Таким образом, создается впечатление, что и в псевдогомогенных реакциях активность твердых ГПК катализаторов определяется в большей степени дисперсностью кислоты, чем ее объемными свойствами. Это может быть связано с различием в силе поверхностных и объемных протонных центров ГПК (см. ниже) или с медленным протеканием абсорбции, вследствие чего реакция идет преимущественно в приповерхностном слое.

По-видимому, псевдогомогенность играет существенную роль в низкотемпературных превращениях полярных веществ, т. е. в условиях,

когда сорбция субстрата в объеме катализатора велика. В высокотемпературных реакциях вклад объемной реакции, вероятно, не столь значителен. Однако для окончательного вывода данных пока еще мало. Необходимы детальные кинетические исследования катализа нанесенными ГПК.

Практическая ценность явления «псевдожидкой фазы» состоит в том, что оно позволяет целенаправленно регулировать селективность катализического процесса, дифференцируя кислотные превращения полярных и неполярных веществ на грубодисперсных растворимых и мелкодисперсных нерастворимых ГПС (например, $H_3[PW_{12}O_{40}]$ и $Cs_{3-x} \cdot H_x[PW_{12}O_{40}]$) [5, 99]. Селективность можно также изменять, используя различие скоростей десорбции промежуточных продуктов с поверхности катализатора и из его объема.

Примером такого управления селективностью является конверсия диметилового эфира в смесь алканов и алканов C_1-C_6 на массивных ГПС PW_{12} при 290° [99]. Алкены представляют собой первичные продукты, из которых образуются алканы. Отношение алкен/алкан четко коррелирует с абсорбционной способностью катализатора. Так, в случае кислоты $H_3[PW_{12}O_{40}]$, абсорбирующей эфир в количестве, соответствующем примерно 40 монослоем (при 28°), величина отношения пропен/пропан составляет ~ 1 . Соль $Cs_{2.5}H_{0.5}[PW_{12}O_{40}]$ сорбирует менее одного слоя, и отношение пропен/пропан $\simeq 12$. Эти данные объяснены следующим образом [97]. Алкены, образующиеся на поверхности катализатора $Cs_{2.5}H_{0.5}[PW_{12}O_{40}]$, легко десорбируются. Алкены, которые получаются в объеме катализатора (кислоты $H_3[PW_{12}O_{40}]$, ее Na-солей и т. д.), прежде чем десорбироваться, подвергаются реакциям переноса водорода с образованием алканов. Другие примеры регулирования селективности приведены в [69].

В теоретическом плане ГПК, способные вести себя как «псевдожидкая фаза», являются уникальными объектами для изучения одной из главных проблем катализа — связи между гомогенным и гетерогенным катализом.

в) Кислотные центры гетерополикислотных катализаторов

Массивные ГПК, как уже отмечалось, обладают чисто бренстедовской кислотностью [1, 5, 7]. По своей силе они превосходят алюмосиликаты [5] и намного активнее цеолита HY в дегидратации пропанола-2 [100]. Считается, что протонные центры ГПК достаточно однородны, по крайней мере в отношении объемно сорбирующихся оснований (аммиак, пиридин) [93]. Эти выводы могут быть распространены и на ГПК на инертных носителях.

На основании данных о кристаллической и протонной структуре ГПК можно сделать ряд предположений о строении кислотных центров рассматриваемых катализаторов. Протоны в свободных молекулах ГПК (в растворе и, вероятно, на поверхности инертного носителя при малой степени покрытия) преимущественно локализуются на атомах кислорода углковых мостиков $M-O-M$ [12].

В случае массивных кислот протоны принимают участие в формировании кристаллической структуры, связывая между собой ГПА водородными связями [12]. В кристалле положение протонов может быть иным, поскольку оно определяется не только величиной отрицательного заряда на атомах кислорода полианиона, но и характером упаковки и параметрами кристаллической ячейки. Действительно, структурное исследование [34] показало, что в гексагидрате $H_3[PW_{12}O_{40}]$ протоны входят в состав ионов диоксония $H_2O \dots H^+ \dots OH_2$, каждый из которых связывает четыре соседних ГПА путем образования водородной связи между протонами молекул воды и концевыми атомами кислорода групп $W=O$. При дегидратации размеры кристаллической ячейки уменьшаются [14]. Точные данные о положении протонов в обезвоженных кислотах отсутствуют.

Таблица 6

Протонные центры катализаторов на основе гетерополикислот

Номер	Структура протонного центра *	Тип катализатора	Характеристика протонного центра
(I)		Гомогенный	Центр в изолированной молекуле ГПК в растворе
(II)		Гетерогенный массивный	Объемный центр в высоководной ГПК
(III)	$M=O \cdots H^+ \cdots O=M$	Гетерогенный массивный	Объемный центр в обезвоженной ГПК
(IV)		Гетерогенный нанесенный	Центр высокодисперсной кислоты на носителе или поверхностный центр массивной кислоты

* $M=Mo$ или W .

ют, однако по аналогии с гидратами можно полагать, что их кристаллическая структура определяется наличием водородной связи между ГПА через концевые атомы кислорода $M=O \cdots H^+ \cdots O=M$, где роль связующего выполняет негидратированный протон.

Таким образом, строение бренстедовских кислотных центров гетерополикислотных катализаторов должно зависеть от их фазового состояния (гомогенный, гетерогенный, массивный, нанесенный) и степени гидратации. Попытаемся теперь, опираясь на имеющиеся структурные данные, представить себе строение протонных центров основных типов таких катализаторов (табл. 6).

В гомогенных системах молекулы ГПК находятся в растворе в свободном состоянии. Их кислотные центры однородны; они включают гидратированные (сольватированные) протоны, которые вероятнее всего

локализованы у атомов кислорода углковых мостиков $M-O-M$, связывающих атомы металлов в триадах M_3O_{13} . Строение таких центров можно представить в виде структуры (I), где три эквивалентных мостиковых атома О в шестичленном металлоцикле являются центрами локализации гидратированного протона. В середине каркаса триады находится внутренний атом О, через который триада связана с гетероатомом.

Гетерогенные катализаторы включают объемные и поверхностные кислотные центры. Их строение может быть различным в случае массивных и нанесенных катализаторов. По данным [34] объемные протонные центры массивного гексагидрата кислоты PW_{12} имеют структуру (II), включающую ион диоксония, связанный водородными связями с концевыми атомами О четырех анионов в кристаллической ячейке. В высоководных кислотах ион $H_5O_2^+$ может быть дополнительно гидратирован, причем молекулы воды также могут принимать участие в

образовании водородных связей между анионами [12, 34]. Такие протонные центры, по-видимому, ответственны за протекание низкотемпературных псевдогомогенных реакций, идущих с выделением воды, например дегидратации пропанола-2 при 80—150°. В парофазных реакциях при более высокой температуре они едва ли сохраняются вследствие дегидратации кислоты.

Объемные центры обезвоженных ГПК можно представить в виде структуры (III). Естественно полагать, что структуры (II) и (III) обратимо превращаются друг в друга в процессе гидратации — дегидратации кислоты. Объемные протонные центры (II), вероятно, играют существенную роль в высокотемпературных псевдогомогенных реакциях, таких как конверсия метанола и диметилового эфира в углеводороды при 250—350°.

Структурные характеристики нанесенных ГПК пока изучены недостаточно. Для протонных центров высокодисперсных ГПК на поверхности инертных носителей можно принять структуру (IV). Она аналогична структуре центров ГПК в растворе. Различие состоит лишь в том, что в нанесенном катализаторе содержание воды за счет термообработки сведено к минимуму. Если концентрация ГПК на носителе достаточна для образования двумерной или трехмерной фазы, протонные центры нанесенного катализатора в зависимости от степени гидратации могут быть представлены совокупностью структур (II) — (IV). Что касается поверхностных протонных центров массивных ГПК, то для них можно принять структуру (IV), хотя нельзя исключить участие в поверхностных реакциях и объемных центров (II) и (III), находящихся в приповерхностном слое.

Рассмотренные представления о строении кислотных центров гетерополикислот могут быть распространены и на кислые соли щелочных металлов.

Очень важен вопрос об относительной активности различных кислотных центров. К сожалению, пока недостаточно данных для детального сопоставления, тем не менее некоторые оценки возможны. Найдено, что активность поверхностных кислотных центров массивной $H_3[PW_{12}O_{40}]$ в гетерогенном деалкилировании 2,6-ди-трит-бутил-4-метилфенола в расплаве субстрата близка к активности центров в соответствующем гомогенном процессе в растворе уксусной кислоты [73]. Этот результат кажется вполне естественным, поскольку структура центров (I) и (IV) совпадает, однако обобщать его еще рано.

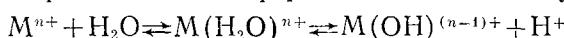
Пока нет надежных экспериментальных данных для сравнения активности объемных центров (II) и (III), но их можно сопоставить с центрами (IV) высокодисперсных кислот на поверхности инертного носителя. Как уже отмечалось, нанесенные кислоты намного активнее массивных образцов в расчете на одну молекулу кислоты в таких типичных объемных реакциях, как дегидратация пропанола-2 и этерификация уксусной кислоты этанолом [36]. Это свидетельствует о том, что поверхностные центры (IV) активнее, чем объемные центры (II) и (III). Причина этого, очевидно, состоит в их разной силе и доступности. Более доступные поверхностные центры (IV), включающие изолированные протоны, несомненно, обладают и более сильной протонирующей способностью, чем центры (II) и (III), в которых протоны связаны прочнее, поскольку участвуют в образовании кристаллической структуры. По-видимому, в гетерогенном катализе во многих случаях основную роль играют поверхностные центры (IV).

Уточнение структуры и оценка силы различных протонных центров в принципе могут быть выполнены квантово-химическими методами. Проведен полуэмпирический расчет кластера $M_3O_{16}X$, моделирующего кислотный центр (IV), в рамках расширенного метода Хюккеля [37]. В приближении МО ЛКАО рассчитана электронная структура $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ [101].

г) Формирование кислотных центров в солях гетерополикислот

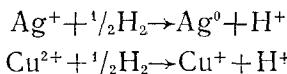
Многие нейтральные соли ГПК катализируют реакции, протекающие на бренстедовских кислотных центрах, причем активность солей некоторых металлов значительно превышает активность исходных кислот [7, 64, 76, 102, 103]. Сами по себе нейтральные соли не обладают заметной кислотностью. Это видно, например, из того, что при адсорбции пиридина на них не образуются ионы пиридиния и они совершенно не катализируют такие реакции, как крекинг кумола и изомеризация *o*-ксилола, протекающие на протонных центрах, в том числе и на ГПК [76]. Установлено, что сильную бренстедовскую кислотность и высокую катализическую активность соли приобретают при взаимодействии с реакционной средой. В зависимости от природы катиона металла действует один из двух механизмов генерирования кислотных центров: гидролитический [104] или окислительно-восстановительный [76].

Гидролитический механизм характерен для катионов металлов, обладающих высокой электроотрицательностью (Al^{3+} , La^{3+} , Zn^{2+} и т. д.). Бренстедовские кислотные центры образуются за счет диссоциации молекул воды в координационной сфере иона металла по уравнению:

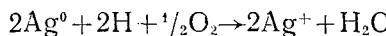


Признаком гидролитического механизма служит корреляция между катализической активностью и электроотрицательностью катиона металла, поскольку константы кислотной диссоциации аква-комплексов хорошо коррелируют с электроотрицательностью [105]. Такая корреляция найдена в случае дегидратации пропанола-2 на солях PMo_{12} [104].

Окислительно-восстановительный механизм преобладает в случае солей с катионами металлов, обладающими достаточно высоким окислительным потенциалом (Ag^+ , Cu^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{4+} и т. д.) [7, 76]. Кислотные центры образуются путем восстановления катионов металлов компонентами реакционной среды. Типичный пример — конверсия метанола в углеводороды в присутствии серебряной и медной солей PW_{12} [7, 103]. При этом в роли восстановителя выступает водород, образующийся за счет дегидрирования спирта. Следы H_2 действительно обнаружены в продуктах конверсии метанола. Формирование протонных центров идет по уравнениям:



Конверсия метанола в присутствии солей PW_{12} имеет большой индукционный период, в течение которого образуются кислотные центры. При введении H_2 в систему индукционный период исчезает. Активность солей после обработки водородом при 300° превышает активность исходной кислоты. Небольшие добавки O_2 обратимо подавляют каталитическую активность солей, вероятно, за счет протекания реакции:



Заметим, что при гидролитическом образовании кислотных центров катализическая активность солей не зависит от присутствия H_2 в системе. Пока не ясно, почему восстановленные водородом соли активнее исходных кислот. По нашему мнению, это можно объяснить активацией субстрата катионами или частицами металла.

Активные катализаторы конверсии метанола приготовлены путем обработки водородом серебряной соли PW_{12} , нанесенной на Pd/SiO_2 [66]. Механизм формирования кислотного катализатора, вероятно, включает диссоциацию молекулы водорода под действием металлического палладия. Далее атомы H , мигрируя на поверхности в результате спилловера восстанавливают серебряную соль PW_{12} .

Серебряная и медная соли PW_{12} после обработки водородом катализируют крекинг кумола и изомеризацию *o*-ксилола [76]. Восстановленная водородом палладиевая соль PW_{12} является активным катали-

затором изомеризации алканов [77]. В этой системе по окислительно-восстановительному механизму формируется бифункциональный катализатор, включающий Pd^0 и гетерополикислоту. Каталитический процесс включает дегидрирование алкана на Pd^0 и последующую кислотную скелетную изомеризацию. Аналогичный катализатор получен из соли Pt^{4+} [66].

д) Некоторые каталитические реакции с участием гетерополикислот и их солей

В последнее время большое внимание уделяется синтезу углеводородов из угля в связи с ограниченностью нефтяных ресурсов. Одним из главных направлений в решении этой проблемы является получение углеводородов из метанола. Разработаны методы превращения метанола в искусственное жидкое топливо, содержащее нарафиновые и ароматические углеводороды от C_7 и выше, с использованием высококремнистых цеолитов в качестве катализаторов [106]. Однако ГПК PW_{12} , SiW_{12} и их соли также катализируют конверсию метанола в углеводороды [2, 95, 102]. В реакции, протекающей при атмосферном давлении и $250-350^\circ$, образуется смесь олефинов и алканов от C_1 до C_7 , а также вода и диметиловый эфир. Среди углеводородов преобладают соединения C_3-C_5 . В отличие от реакции на цеолитах выход соединений выше C_7 и ароматических углеводородов очень мал. Это различие, вероятно, обусловлено молекулярно-ситовым эффектом цеолитов, благодаря которому превращение углеводородов в порах цеолитов протекает глубже, чем на ГПК.

Состав продуктов делает ГПК непригодными для получения бензина. Однако они представляют интерес для селективного получения из метанола таких углеводородов, как этилен и пропилен. Предпочтительными катализаторами для этой цели являются обладающие развитой поверхностью нерастворимые соли PW_{12} с органическими и неорганическими катионами [99]. В этом направлении ведутся интенсивные исследования.

Активность солей PW_{12} в конверсии метанола снижается в следующем ряду (в скобках указан выход углеводородов в % при 300°) [102]: $Ag(98) > Cu(60) \sim H(60) > Fe(48) > Al(36) > Pd(26) > La(24) > Zn(13)$. Аналогичный ряд получен для солей SiW_{12} : $Ag(79) > Cu(61) > H(39) > Fe(24) > Al(15) > Zn(7) > La(2)$. Распределение углеводородов в продуктах конверсии метанола на ГПК и их солях одинаково [102], что свидетельствует об общности механизма катализа. Предполагается, что конверсия метанола протекает в объеме катализатора по карбоний-ионному механизму [2, 95].

Алкилирование ароматических соединений олефинами является крупнотоннажным промышленным процессом. Вольфрамовые ГПК, катализирующие эту реакцию, значительно превосходят по активности обычные гетерогенные катализаторы (алюмосиликаты, H_3PO_4/SiO_2 и др.). В реакции алкилирования бензола пропиленом оптимальная эффективность достигается в случае использования ГПК при 150° и давлении 15 атм, а в случае алюмосиликатного катализатора — при 300° и 30 атм [71].

Промышленный синтез метил-*трет*-бутилового эфира — добавки, повышающей октановое число моторного топлива, — осуществляют путем взаимодействия изобутена с метанолом в жидкой фазе в присутствии катионообменной смолы [107]:



Гетерополикислоты катализируют эту реакцию как в жидкой, так и в паровой фазах [63, 108—110]. Активность твердых кислот в парофазном синтезе МТБЭ при 90° убывает в ряду: $H_3[PW_{12}O_{40}] \simeq H_4[SiW_{12}O_{40}] > H_3[PMo_{12}O_{40}] \simeq$ цеолит $H^+ > SiO_2-Al_2O_3 > H_4[SiMo_{12}O_{40}]$. Окись алюминия совершенно неактивна [110].

Кислоты PW_{12} , SiW_{12} и их серебряные и медные соли, нанесенные на активированный уголь (30 масс. %), при 50—110° обеспечивают селективность процесса, равную 100%, при степени превращения изобутена 30—40% [64]. Активность солей возрастает после обработки водородом. Соль $\text{Ag}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, восстановленная водородом при 200—300°, имеет более высокую активность, чем $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$. Скорость реакции возрастает по мере увеличения концентрации $\text{Ag}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ на носителе до 50 масс. %, а далее остается постоянной. Выход МТБЭ растет при уменьшении температуры вследствие смещения равновесия реакции в сторону продукта. При 50° и объемном отношении метанол/изобутен = 1 выход МТБЭ на катализаторе 30% $\text{Ag}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ /С составил 76% при селективности 100%. Этот катализатор в три раза активнее промышленного контакта (катионит Амберлист 15) [64] и в 100 раз активнее алюмосиликата [5].

С использованием твердых ГПК некоторые традиционные жидкофазные процессы удается провести в паровой фазе. Прекрасным примером служит нитрование бензола. Промышленный процесс нитрования смесью концентрированных азотной и серной кислот разработан очень давно, однако до сих пор окончательно не решены проблемы переработки использованной кислоты и сточных вод. В присутствии катализатора $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]/\text{SiO}_2$ нитрование бензола осуществляется двуокисью азота в паровой фазе при 270° [66]. Реакция протекает в соответствии с уравнением:



Динитробензол не образуется. Скорость процесса возрастает с увеличением содержания $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ до 30% и далее остается постоянной. Выход нитробензола, достигающий 56%, повышается в присутствии паров воды, которая, вероятно, стабилизирует структуру ГПК.

Число примеров, иллюстрирующих высокую эффективность гетерополикислотных катализаторов, можно было бы значительно увеличить. Во многих случаях они активнее обычных кислотных катализаторов и в большей степени отвечают энергетическим и экологическим требованиям, предъявляемым к современной химической промышленности.

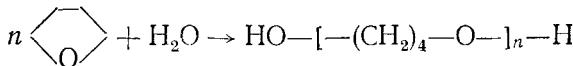
* * *

К настоящему времени накоплена значительная информация о катализических свойствах гетерополикислот. Разработано много новых катализических процессов, некоторые из них уже начали использоваться в промышленности. Однако многое еще предстоит сделать как в плане развития теоретических основ катализа гетерополикислотами, так и в плане его практического применения.

Гетерополикислоты чрезвычайно интересны как модельные объекты для исследования элементарных актов гетерогенного кислотного катализа. Для этой цели наряду с экспериментальными методами могут быть эффективно использованы квантовохимические расчеты в кластерном приближении. Поведение твердых ГПК как «псевдожидкой фазы» открывает уникальные возможности для изучения связи гомогенного и гетерогенного катализа.

Актуальной задачей остается синтез и исследование катализических свойств новых гетерополисоединений, включающих различные элементы в качестве центральных атомов, лигандов и внешнесферных катионов. Интересной областью применения ГПС является пока еще мало изученный бифункциональный катализ с одновременным переносом протонов и электронов. Перспективно использование ГПС в качестве катализаторов разнообразных процессов тонкого органического синтеза, включая асимметрический синтез. В этом случае благодаря высокой цене продуктов выигрыш в селективности за счет введения более эффективного катализатора часто многократно перекрывает затраты на катализатор.

Во время подготовки обзора к печати в Токио состоялся VIII Японо-советский семинар по катализу «Катализ новыми материалами». На нем были широко представлены работы по катализу гетерополикислотами, включая и практическое использование этих катализаторов [111—116]. В настоящее время в Японии вольфрамовые гетерополикислоты применяются в промышленном производстве пропанола-2, бутанола-2 и *трет*-бутанола путем жидкофазной гидратации соответствующих олефинов. Разработан процесс полимеризации тетрагидрофурана в присутствии $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [115]:



Завершается строительство завода в Японии для реализации этого процесса.

В большом масштабе используется парофазное окисление метакро-ленина в метакриловую кислоту в присутствии гетерогенного катализатора на основе PMo_{12} (80 тыс. т/год) [111]. Таким образом, промышленное освоение гетерополикислотных катализаторов за рубежом идет быстрыми темпами, что подтверждает актуальность развития этого направления в нашей стране.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Misono M., Sakata K., Yoneda Y., Lee W. Y.* VII Int. Congress on Catalysis. Pre-prints. Tokyo, 1980. B. 27.
 2. *Ono Y., Mori T., Keii T.* *Ibid.*, C. 12.
 3. *Otake M. J.* Synth. Org. Chem. Japan, 1981, v. 39, p. 385.
 4. *Кожевников И. В., Матвеев К. И.* Успехи химии, 1982, т. 51, с. 1875.
 5. *Misono M.* In: *Catalysis by Acids and Bases*/Ed. Imelik B. Amsterdam: Elsevier, 1985, p. 147.
 6. *Замараев К. И., Пармон В. Н.* Успехи химии, 1983, т. 52, с. 1433.
 7. *Ono Y., Baba T.* In: *Catalysis by Acids and Bases*/Ed. Imelik B. Amsterdam: Elsevier, 1985, p. 167.
 8. *Кожевников И. В.* Всесоюз. конф. «Катализ и катализитические процессы производства химико-фармацевтических препаратов». Тезисы докл., М., 1985, ч. 1, с. 116.
 9. *Onoue Y., Mizutani Y., Akiyama S., Izumi Y.* Chemtech., 1978, v. 8, p. 432.
 10. *Pope M. T.* *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. Berlin: Springer, 1983.
 11. *Tsigdinos G. A.* Topics Current Chem., 1978, v. 76, p. 1.
 12. *Спицын В. И., Торченкова Е. А., Казанский Л. П.* Итоги науки и техники. Неорганическая химия. М., 1984, т. 10, с. 65.
 13. *Keggin J. F.* Proc. Roy. Soc. (London), 1934, v. A144, p. 75.
 14. *Misono M., Mizuno N., Katamura K., Kasai A., Konishi Y., Sakata K., Okuhara T., Yoneda Y.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1982, v. 55, p. 400.
 15. *Попов К. И., Чуваев В. Ф., Спицын В. И.* Журн. неорган. химии, 1981, т. 26, с. 952.
 16. *Майлиева Г. К., Чуваев В. Ф., Овчинникова Н. С., Журавлев Л. Т., Спицын В. И.* Докл. АН СССР, 1985, т. 282, с. 1434.
 17. *Чуваев В. Ф., Попов К. И., Спицын В. И.* Там же, 1980, т. 255, с. 892.
 18. *Furuta M., Sakata K., Misono M., Yoneda Y.* Chem. Letters, 1979, p. 31.
 19. *Izumi Y., Matsuo K., Urabe K.* J. Mol. Catal., 1983, v. 18, p. 299.
 20. *Татьянина И. В., Борисова А. П., Торченкова Е. А., Евсеев А. М.* Журн. неорган. химии, 1982, т. 27, с. 118.
 21. *Татьянина И. В., Фомичева Е. Б., Молчанов В. Н., Заводник В. Е., Бельский В. К., Торченкова Е. А.* Кристаллография, 1982, т. 27, с. 233.
 22. *Холдега О. А., Кожевников И. В.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1986, с. 30.
 23. *Кузнецова Л. И., Максимовская Р. И., Федотов М. А.* Там же, 1985, с. 537.
 24. *Спицын В. И., Быковская Ю. И.* Докл. АН СССР, 1955, т. 104, с. 256.
 25. *Geier G., Brubaker C. H.* Inorg. Chem., 1966, v. 5, p. 321.
 26. *Федотов М. А., Максимовская Р. И.* Докл. АН СССР, 1978, т. 240, с. 128.
 27. *Максимовская Р. И., Федотов М. А., Максимов Г. М.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 247.
 28. *Спицын В. И., Потапова И. В., Казанский Л. П.* Докл. АН СССР, 1978, т. 243, с. 426.
 29. *Чуваев В. Ф., Попов К. И., Спицын В. И.* Там же, 1978, т. 243, с. 973.
 30. *Чуваев В. Ф., Попов К. И., Спицын В. И.* Там же, 1980, т. 255, с. 892.
 31. *Казанский Л. П.* Там же, 1973, т. 209, с. 141.
 32. *Klemperer W. G., Shum W. J.* Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 3544.
 33. *Казанский Л. П., Потапова И. В., Спицын В. И.* Докл. АН СССР, 1977, т. 235, с. 387.
 34. *Brown G. M., Noe-Spirlet M. R., Busing W. R., Levy H. A.* Acta Crystallogr., 1977, v. 33, B, p. 1038.
 35. *Либрович Н. Б.* Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1980

36. Izumi Y., Hasebe R., Urabe K. *J. Catal.*, 1983, v. 84, p. 402.
37. Moffat J. B. In: *Catalysis by Acids and Bases*/Ed. Imelik B. Amsterdam: Elsevier, 1985, p. 157.
38. Курбатова Л. Д., Ивакин А. А., Воронова Э. М. *Координат. химия*, 1975, т. 1, с. 1481.
39. Ивакин А. А., Курбатова Л. Д., Капустина Л. А. *Журн. неорган. химии*, 1978, т. 23, с. 2545.
40. Татьянина И. В., Борисова А. П., Торченкова Е. А., Спицын В. И. *Докл. АН СССР*, 1981, т. 256, с. 612.
41. Кожевников И. В., Куликов С. М., Матвеев К. И. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1980, с. 2213.
42. Куликов С. М., Кожевников И. В. Там же, 1981, с. 498.
43. Pawłak Z., Jazinski T., Dobrogowska C. *Roczn. chem.*, 1974, v. 48, p. 1609.
44. Полотебнова Н. А., Козленко А. А., Фуртунэ Л. А. *Журн. неорган. химии*, 1976, т. 21, с. 2745.
45. Справочник химика, т. 3. М.—Л.: Химия, 1964.
46. Porcham W., Engelbrecht A. Z. *phys. Chem.* (DDR), 1971, B. 248, S. 177.
47. Бела Р. Протон в химии. М.: Мир, 1974.
48. Гордон Д. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979.
49. Куликов С. М., Кожевников И. В. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1982, с. 492.
50. Алимарин И. П., Дорохова Е. Н., Казанский Л. П., Прохорова Г. В. *Журн. аналит. химии*, 1980, т. 35, с. 2000.
51. Pope M. T., Papaconstantinou E. *Inorg. Chem.*, 1967, v. 6, p. 1147.
52. Altenau J. J., Pope M. T., Prados R. A., So H. *Ibid.*, 1975, v. 14, p. 414.
53. Новоселова И. М., Барковский В. Ф. *Журн. неорган. химии*, 1975, т. 20, с. 1844.
54. Одяков В. Ф., Кузнецова Л. И., Матвеев К. И. Там же, 1978, т. 23, с. 457.
55. Лебедева Л. И. Там же, 1967, т. 12, с. 1287.
56. Pope M. T., Varga G. M. *Inorg. Chem.*, 1966, v. 5, p. 1249.
57. Baker L. C. W., Simmons V. E. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, v. 81, p. 4744.
58. Katamura K., Nakamura T., Sakata K., Misono M., Yoneda Y. *Chem. Letters.*, 1981, p. 89.
59. Кожевников И. В., Холдеева О. А. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1987, с. 752.
60. Matsuo K., Urabe K., Izumi Y. *Chem. Letters.*, 1981, p. 1315.
61. Otake M., Onoda T. *Shokubai (Catalyst)*, 1975, v. 17, p. 13.
62. Куликов С. М., Кожевников И. В. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1982, с. 1651.
63. Igarashi A., Matsuda T., Ogino V. *J. Japan Petrol. Inst.*, 1979, v. 22, p. 331.
64. Ono Y., Baba T. *Proc. VIII Int. Congress on Catalysis*. Berlin: Verlag, Chemie, 1984, v. 5, p. 405.
65. Izumi Y., Urabe K. *Chem. Letters.*, 1981, p. 663.
66. Оно Й., Баба Т. В Междунар. симп. по связи гомогенного и гетерогенного катализа. Новосибирск, 1986, с. 270.
67. Куликов С. М., Кожевников И. В. В кн.: Механизм каталитических реакций. Материалы III Всесоюз. конф. Новосибирск: 1982, с. 13.
68. Кожевников И. В., Куликов С. М. *Кинетика и катализ*, 1981, т. 22, с. 956.
69. Okuhara T., Kasai A., Hayakawa N., Yoneda Y., Misono M. *J. Catal.*, 1983, v. 83, p. 121.
70. Otake M., Onoda T. *Ibid.*, 1975, v. 38, p. 494.
71. Бахши-Заде А. А., Смирнова Н. А., Шендерова Р. И. В кн.: Нефтехимические синтезы. Баку, 1976, вып. 3, с. 88.
72. Okuhara T., Hayakawa N., Kasai A., Misono M., Yoneda Y. *Shokubai (Catalyst)*, 1980, v. 22, p. 226.
73. Куликов С. М., Кожевников И. В., Фомина М. Н., Крысин А. П. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1987, с. 752.
74. Голынец Ю. Ф., Хчаян Х. Е., Костюк А. Г., Лебедев В. А. А. с. СССР 727649 (1980); Б. И., 1980, № 4.
75. Izumi Y., Hayashi K. *Chem. Letters.*, 1980, p. 787.
76. Baba T., Watanabe H., Ono Y. *J. Phys. Chem.*, 1983, v. 87, p. 2406.
77. Susuki S., Kogai K., Ono Y. *Chem. Letters.*, 1984, p. 699.
78. Чубаев В. Ф., Гасанов А. И., Спицын В. И. А. с. СССР 550373 (1977); Б. И., 1977, № 10.
79. Urabe K., Fujita K., Izumi Y. *Shokubai (Catalyst)*, 1980, v. 22, p. 223.
80. Nomiya K., Sugaya Y., Sasa Y., Miwa M. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1980, v. 53, p. 2089.
81. Эйдус Я. Т. Успехи химии, 1947, т. 16, с. 599.
82. Yamamura T., Nakatomi S. *J. Catal.*, 1975, v. 37, p. 142.
83. Боресков Г. К., Дзисько В. А., Пискунова Е. М., Юрьева Т. М. Хим. пром-сть, 1961, с. 23.
84. Куликов С. М., Крысин А. П., Кожевников И. В. А. с. СССР 1162780 (1985); Б. И., 1985, № 23.
85. Куликов С. М., Кожевников И. В., Фомина М. Н., Крысин А. П. *Кинетика и катализ*, 1986, т. 27, с. 750.
86. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. М.: Мир, 1973.
87. Хардамович Г. Д., Чуркин Ю. В. *Фенолы*. М.: Химия, 1974.
88. Пат. США 3187082 (1965); РЖХим., 1966, 13Н137.
89. Guttmann A. T., Grasselli R. H. *Appl. Catal.*, 1983, v. 8, p. 57.
90. Nomiya K., Miwa M., Sugaya Y. *Polyhedron*, 1984, v. 3, p. 381.

91. Komaya T., Misono M. Chem. Letters, 1983, p. 1177.
92. Tatematsu S., Hibi T., Okuhara T., Misono M. Ibid., 1984, p. 865.
93. Misono M., Konishi Y., Furuta M., Yoneda Y. Ibid., 1978, p. 709.
94. Okuhara T., Hashimoto T., Misono M., Yoneda Y., Niityama H., Saito Y., Echiboya E. Ibid., 1983, p. 573.
95. Baba T., Sakai J., Watanabe H., Ono Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1982, v. 55, p. 2555.
96. Takahashi K., Okuhara T., Misono M. Chem. Letters, 1985, p. 841.
97. Baba T., Sakai J., Ono Y., Meiito M. Shokubai (Catalyst), 1981, v. 23, p. 108.
98. Ono Y., Kogai M., Baba T. Proc. Pan-Pacific Synfuel Conference, v. 1. Tokyo: Japan Petroleum Institute, 1982, p. 115.
99. Okuhara T., Hibi T., Takahashi K., Tatematsu S., Misono M. Chem. Commun., 1984, p. 697.
100. Otake M., Onoda T. Shokubai, (Catalyst), 1976, v. 18, p. 169.
101. Eguti K. Ibid., 1984, v. 26, p. 294.
102. Baba T., Sakai J., Ono Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1982, v. 55, p. 2657.
103. Baba T., Ono Y. Applied Catal., 1983, v. 8, p. 315.
104. Niityama H., Saito Y., Echigoya E. VII Int. Congress on Catalysis. Preprints. Tokyo, 1980, C. 13.
105. Tanaka K. J., Ozaki A. J. Catal. 1967, v. 8, p. 1.
106. Chang C. D., Silvestri A. J. Ibid., 1977, v. 47, p. 249.
107. Torck B., Convers A., Chauvel A. Chem. Eng. Progr., 1982, v. 78, p. 36.
108. Пат. США 4259533 (1981); РЖХим., 1981, 23Н34.
109. Matsuda T., Igarashi A., Ogino Y. J. Japan Petrol. Inst., 1980, v. 23, p. 1980.
110. Sugiyama K., Kato K., Miura H., Matsuda T. Ibid., 1983, v. 26, p. 243.
111. Shimizu S., Nakamura S. VIII Japan — USSR Catalysis Seminar. Catalysis by New Materials. Tokyo, 1986, p. 147.
112. Akimoto M., Okamoto M., Niityama H. Ibid., p. 155.
113. Watanabe T., Mizuno N., Misono M. Ibid., p. 168.
114. Kutyrev M. Yu., Staroverova I. N. Ibid., p. 176.
115. Tonomura S., Yamamatsu S., Aoshima A. Ibid., p. 192.
116. Kozhevnikov I. V. Ibid., p. 196.

Институт катализа СО АН СССР,
Новосибирск