

УДК 541.128

# СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМАХ ГОМОГЕННОГО И ГЕТЕРОГЕННОГО КИСЛОТНОГО КАТАЛИЗА: СХОДСТВА И РАЗЛИЧИЯ

*Казанский В. Б.*

Рассмотрены современные представления о природе протонированных состояний в водных растворах, неполярных растворителях и на поверхности оксидных гетерогенных катализаторов кислотного типа. Сделан вывод, что механизмы, аналогичные механизму гомогенного кислотного катализа в водных растворах, реализуются в гетерогенных системах лишь при каталитических превращениях полярных молекул. Каталитические превращения углеводородов из-за отсутствия эффектов сольватации осуществляются, вопреки широко распространенному мнению, не через ионные, а через ковалентные промежуточные структуры. Свойства же карбениевых ионов характерны для переходных состояний, которые в ряде случаев обладают также чертами сходства с адсорбированными карбенами или поверхностными илидами. Обсуждается роль в гетерогенном кислотном катализе синхронных или концертных механизмов.

Библиография — 108 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1937
II. Гомогенный кислотный катализ	1938
III. Гетерогенный кислотный катализ	1943
IV. Заключение	1959

## I. ВВЕДЕНИЕ

Явление кислотного катализа заключается в ускорении химических реакций в присутствии жидких (гомогенный кислотный катализ) или твердых (гетерогенный кислотный катализ) кислот. Отдельные примеры кислотного катализа были известны очень давно, еще в конце XVIII столетия. К ним относятся, например, реакции этерификации спиртов, гидратации олефинов и др.

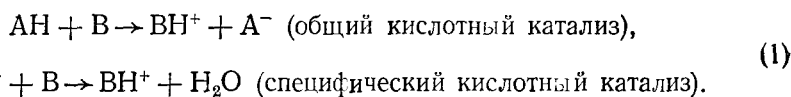
Наиболее широкое практическое использование получил гетерогенный кислотный катализ, с помощью которого сейчас осуществляется большинство процессов нефтехимии и нефтепереработки (крекинг и skeletal isomerization парафинов и олефинов, перемещение двойной связи в олефинах, их олигомеризация, алкилирование ароматических соединений и др.). Это объясняется тем, что реакции гетерогенного кислотного катализа можно проводить в широком температурном интервале вплоть до 700—800 К, что, естественно, расширяет круг термодинамически возможных каталитических превращений. Кроме того, гетерогенный катализ более технологичен, так как на его основе легко реализовать непрерывные химические производства, в которых отсутствует стадия отделения катализатора от исходных и конечных продуктов.

Примеры практического использования гомогенного кислотного катализа гораздо скромнее. Пожалуй, наиболее существенными из них являются реализованные в крупном промышленном масштабе процессы алкилирования изопарафинов олефинами и гидратации этилена в присутствии серной кислоты. Несмотря на это, представления о механизме кислотного катализа были сформулированы еще в конце 20-х годов именно для гомогенного катализа. Поэтому мы начнем рассмотрение механизма кислотно-каталитических реакций с гомогенного катализа.

## II. ГОМОГЕННЫЙ КИСЛОТНЫЙ КАТАЛИЗ

### 1. Катализ в водных растворах. Соотношение Бренстеда

В основе сформулированной в 1924 г. в работах Бренстеда [1, 2] теории гомогенного кислотного катализа в водных растворах лежит представление о промежуточном протологическом взаимодействии реагирующих веществ с недиссоциированными молекулами кислоты (общий кислотный катализ) или же с гидроксониевыми ионами (специфический кислотный катализ). Предполагается, что при этом происходит перенос протона на молекулы субстрата с образованием положительно заряженных протонированных форм, которые обладают повышенной реакционной способностью:



Их вторичные реакции, а затем и распад приводят к регенерации катализатора и к образованию конечных продуктов. При этом постулируется, что протонированные промежуточные формы обладают специфическими химическими свойствами, определяющими селективность кислотного катализа. Например, принято считать, что в основе кислотно-каталитических превращений углеводов лежат химические реакции образующихся при переносе протона карбениевых ионов. Для реакций же спиртов характерно промежуточное образование и вторичные реакции алкоксониевых ионов и т. д.

Если допустить, следуя Бренстеду, что стадия переноса протона является лимитирующей, то между константами скорости кислотно-каталитических реакций и силой выступающих в качестве катализатора кислот должна выполняться хорошо известная корреляция, получившая название соотношения Бренстеда:

$$k = aK^\alpha, \quad 0 < \alpha < 1 \quad (2a)$$

или в логарифмической форме:

$$\lg k = \alpha \lg K + C. \quad (2б)$$

Эти уравнения вытекают из аналогии между переносом протона на молекулы воды, который характеризуется константой диссоциации кислоты  $K$ , и переносом протона на молекулы субстрата.

Соотношения (2) проверялись в работах Бренстеда и его школы для различных кислотно-каталитических реакций, например для разложения diaзосоединений, гидролиза сложных эфиров, енолизации кетонов и др. [5]. Было показано, что в пределах химически подобных групп веществ и кислот между логарифмами констант равновесия и скоростей реакций действительно выполняются соответствующие линейные корреляции, причем коэффициенты пропорциональности  $C$  и  $\alpha$  несколько изменяются при переходе от одной группы веществ к другой. С другой стороны, при изменении силы кислот в более широких пределах обычно наблюдаются заметные отклонения от соотношений (2). Следует также подчеркнуть, что рассуждения Бренстеда не являются достаточно строгими, поскольку аналогия в переносе протона на молекулы воды и субстрата на самом деле приводит к линейной связи логарифмов соответствующих констант равновесия, а не константы равновесия диссоциации кислоты с констан-

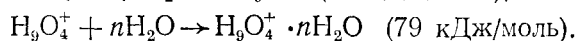
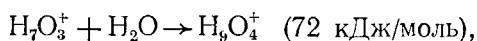
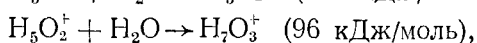
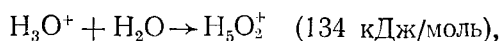
той скорости переноса протона на молекулу субстрата. Другими словами, соотношения (2) предполагают существование линейной связи между константами равновесия и скорости образования протонированной формы субстрата.

Неоднократно предпринимались попытки теоретически обосновать существование такой связи. Из них наибольшего внимания заслуживает известная модель пересекающихся невозмущенных потенциальных кривых протонированного состояния кислоты и субстрата, предложенная в работах Хориути и Поляни, развитие которой привело позднее к созданию теории абсолютных скоростей химических реакций [3, 4]. Эта модель не подтверждается, однако, современными спектральными данными, из которых следует, что при достаточно сильном взаимодействии кислоты с основанием форма кривой потенциальной энергии колебаний протона существенно возмущена (см. раздел 4 гл. III). Таким образом, уравнение Бренстеда следует рассматривать скорее как эмпирическую зависимость, применимую к достаточно узким группам веществ и реакций, чем как строго теоретически обоснованное соотношение.

## 2. Современные представления о состоянии протона в водных растворах

Общепринято, что электролитическая диссоциация в водных растворах возможна лишь в результате эффектов сольватации. Ее вклад в суммарную энергетику процесса является определяющим. Например, гетеролитический разрыв молекулы воды в газовой фазе на ионы  $H^+$  и  $OH^-$  связан с огромной затратой энергии, которая равна  $\sim 17$  эВ (1630 кДж/моль). В жидкой фазе эта энергия, однако, почти полностью компенсируется суммой теплот гидратации протона и иона гидроксила. Поэтому эндотермичность гетеролитической диссоциации жидкой воды характеризуется величиной всего лишь 0,6 эВ (или 60 кДж/моль), а константа диссоциации этой реакции равна  $1,8 \cdot 10^{-16}$  г-ион/л.

Рассмотрим, из чего складывается тепловой эффект гидратации протона в жидкой воде. Сродство протона к первой молекуле воды составляет 7,4 эВ ( $\sim 710$  кДж/моль). При присоединении второй и последующих молекул воды энергия сольватации монотонно убывает в следующей последовательности (в скобках приведены соответствующие значения теплот гидратации):



(3)

Таким образом, суммарная энергия гидратации протона равна 1100 кДж/моль. Теплота же гидратации гидроксил-иона примерно вдвое меньше и составляет  $\sim 500$  кДж/моль [5].

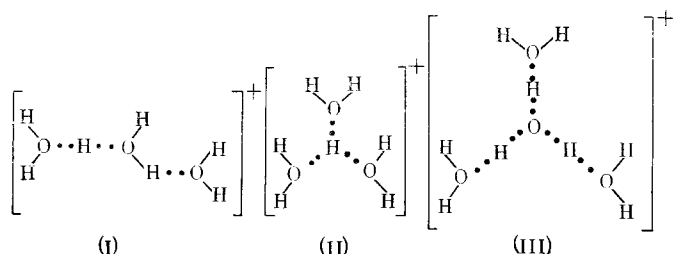
Следует особенно подчеркнуть исключительно высокую энергетическую сбалансированность процессов электролитической диссоциации в жидкой воде. Ее тепловой эффект представляет собой разность двух очень больших величин — энергии гетеролитического разрыва  $OH^-$ -связи и суммы теплот сольватации образующихся при этом протона и кислотного остатка. Хотя каждая из которых равна  $\sim 1600$  кДж/моль, в целом процесс диссоциации почти термонеutralен. Поэтому даже очень небольшие изменения энергии отрыва протона от молекулы кислоты или теплот гидратации протона и кислотного остатка сильно влияют на характер электролитической диссоциации. К этому вопросу мы еще вернемся ниже при обсуждении переноса протона в гетерогенных системах на молекулы с различными основными свойствами.

Основная информация о реальной структуре и геометрии различных гидратированных форм протона в жидкой воде получена из ИК-спектро-

скопических данных, на основании квантовохимических расчетов и с помощью результатов других физико-химических измерений. Она сводится к следующему [5].

Простейшим устойчивым состоянием гидратированного протона в жидкой воде является не ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , а симметричный, очень легко поляризуемый ион  $\text{O}_2\text{H}_5^+$  [6—8]. Независимо от природы исходной кислоты он характеризуется непрерывным поглощением в ИК-спектре в области  $1000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ . Протон не локализован в этой структуре вблизи одного из атомов кислорода, а колеблется между ними, что согласуется с оценкой среднего времени жизни иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  в жидкой воде  $2 \cdot 10^{-13}\text{ с}$  [5]. Для теоретической интерпретации непрерывного поглощения было предложено два подхода: в одном из них учитывается взаимосвязь между переходами протона и фоновным спектром среды [9], в другом — взаимосвязь между переходами протона и колебаниями водородной связи [10, 11]. В обоих случаях достигается удовлетворительное согласие с экспериментом.

Из двух вариантов присоединения к иону  $\text{O}_2\text{H}_5^+$  еще одной молекулы воды предпочтительнее тот, который приводит к линейной структуре (I), поскольку обладающая симметрией  $C_{3v}$  структура с тригональной конфигурацией (II) менее стабильна из-за сильного электростатического взаимного отталкивания отрицательно заряженных атомов кислорода.



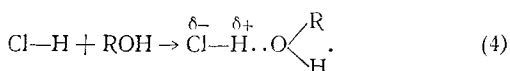
Линейная структура (I) также очень легко поляризуется, поскольку малейшее искажение ее геометрии приводит к локализации протона в правой или левой части цепочки из молекул воды.

Как видно из уравнений (3), дальнейшая гидратация иона  $\text{O}_3\text{H}_5^+$  также дает значительный выигрыш энергии. Это согласуется с тем фактом, что наиболее устойчивой и поэтому преобладающей в водных растворах структурой является симметричный тригональный ион  $\text{O}_4\text{H}_9^+$  (III). Можно считать, что в структуре (III) протон постоянно колеблется между двумя соседними атомами кислорода, т. е. входит в состав непрерывно мигрирующей простейшей частицы  $\text{O}_2\text{H}_5^+$ . Легкость ее образования и распада при колебаниях связанных сеткой водородных связей молекул воды и объясняет высокую подвижность протона в водных растворах. Другими словами, хорошо известный эстафетный механизм миграции протона в жидкой воде по Гротгусу является следствием высокой поляризуемости простейших сольватированных фрагментов  $\text{O}_2\text{H}_5^+$ .

### 3. Перенос протона в неводных средах

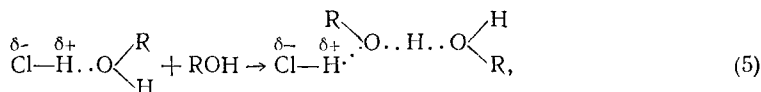
Некоторые детали механизма переноса протона от молекул кислоты к молекулам растворителя или субстрата легче проследить в неводных растворах, так как в этом случае в ИК-спектрах отсутствуют широкие линии от связанных сеткой водородных связей гидроксильных групп. Это позволяет изучить влияние на протонирование последовательного присоединения нескольких молекул. Такие измерения с использованием ИК-спектроскопии были недавно проведены нами на примере взаимодействия  $\text{HCl}$  и  $\text{HBr}$  с молекулами воды, метилового, этилового и изопропилового спиртов, а также диэтилового эфира в среде  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и нитрометана [12, 13]. Использувавшиеся в этих работах разбавленные растворы содержали  $0,02\text{--}0,2$  моль/л кислоты и  $0,01\text{--}0,5$  моль/л субстрата.

На рис. 1 представлены типичные ИК-спектры комплексов HCl с метанолом, этанолом и изопропанолом в CCl<sub>4</sub>. Узкие линии, обусловленные валентными колебаниями связей H—Cl, C—H и O—H, наблюдаются на фоне широких полос от молекул HCl, возмущенных водородной связью. Кроме того, имеется также непрерывное поглощение, аналогичное наблюдавшемуся ранее для ионов O<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> в водных растворах [6, 7], т. е. вызванное колебаниями протонов между двумя атомами кислорода. Измерения, проведенные при различных соотношениях кислоты и спирта, показали, что интенсивность широких линий вблизи 2400 см<sup>-1</sup>, обусловленных наличием возмущенных водородной связью молекул HCl линейно возрастает с увеличением концентрации спирта. В то же время узкая линия от свободных молекул HCl при 2820 см<sup>-1</sup> линейно уменьшается. Этот результат был объяснен образованием между молекулами кислоты и спирта комплексов с прочной водородной связью состава 1:1:

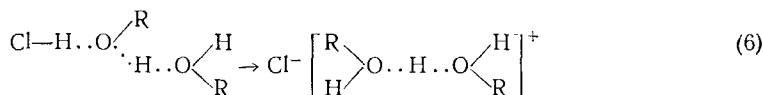


В противоположность этому, интенсивность непрерывного поглощения, измеренная при 2000 см<sup>-1</sup>, возрастала пропорционально квадрату концентрации молекул спирта или воды, что позволило приписать его комплексам состава HCl·2ROH. По-видимому, даже в случае такой сильной кислоты, как HCl, полный перенос протона происходит сразу только на две молекулы спирта. При этом образуются комплексы, подобные ионам O<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> в водных растворах, в которых протон колеблется между двумя атомами кислорода. Это и приводит к возникновению аналогичного непрерывного поглощения в ИК-спектре. Сродства же к протону одной молекулы спирта достаточно лишь для образования комплексов с прочной водородной связью.

Механизм переноса протона на две молекулы спирта, возможно, аналогичен механизму его эстафетной передачи в жидкой воде. Сначала происходит образование еще одной водородной связи с участием второй молекулы спирта



а затем колебательное возбуждение такого ассоциата приводит к полному переносу протона:



По такому же механизму, по-видимому, происходит перенос протона и на две молекулы воды, в то время как при взаимодействии с одной молекулой H<sub>2</sub>O также образуется лишь комплекс с умеренно прочной водородной связью. Полоса валентных колебаний HCl смещается при этом от 2820 к 2500 см<sup>-1</sup>. Отметим также, что сдвиги частот колебаний возмущенных водородной связью молекул кислоты в комплексах состава 1:1 и интенсивность непрерывного поглощения комплексов состава 1:2 хорошо согласуются с рядами основности субстратов (H<sub>2</sub>O < CH<sub>3</sub>OH < < C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH < C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH) и силы кислот (HBr > HCl). В случае водных рас-

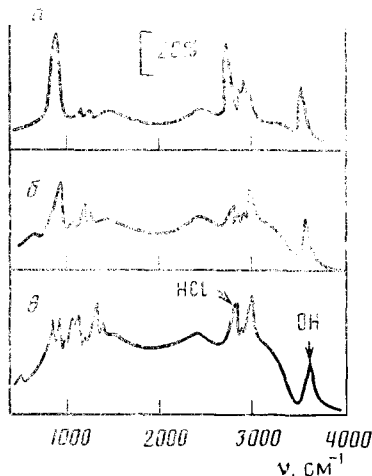


Рис. 1. ИК-спектры поглощения комплексов метанола (а), этанола (б) и изопропанола (в) с HCl в среде CCl<sub>4</sub>. Концентрация спирта 5·10<sup>-2</sup>, кислоты — 3·10<sup>-2</sup>—6·10<sup>-2</sup> моль/л [12]

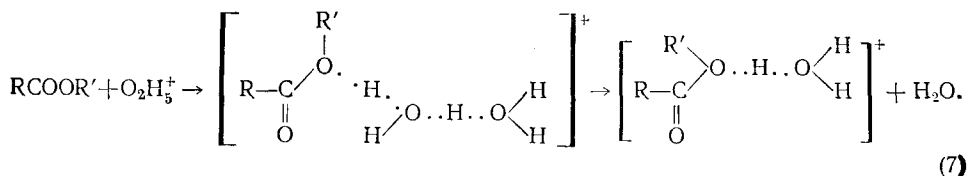
творов вывод о переносе протона сразу на две молекулы воды был сделан и в отношении пленок полифторсульфоновой кислоты [6], а также растворов серной кислоты [14, 15].

В работе [16] был изучен перенос протона в среде неполярных растворителей от широкого круга слабых и сильных кислот на молекулу сильного основания — пиридина. Протонированные формы наблюдались лишь при взаимодействии с очень сильными кислотами ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HClO}_4$ ). Более слабые кислоты образуют только комплексы с водородной связью, прочность которых изменялась в широких пределах. Эти данные очевидно также свидетельствуют о наличии лишь слабой тенденции к переносу протона в неполярных растворителях. Пониженная тенденция к переносу протона в отсутствие эффектов сольватации наблюдается также в газовой фазе [17] и в матрицах инертных газов [18].

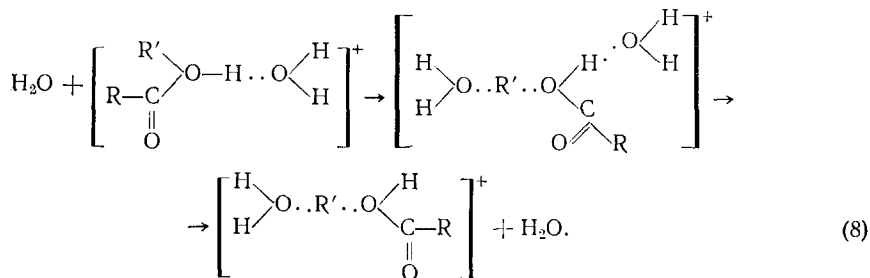
#### 4. Современные представления о механизме гомогенного кислотного катализа

Изложенные выше результаты указывают на определяющую роль взаимодействия кислоты с несколькими молекулами воды или субстрата при переносе на них протона. Поэтому при обсуждении механизма гомогенного кислотного катализа в водных растворах, очевидно, недостаточно рассматривать лишь взаимодействие реагирующих молекул с одними гидроксониевыми ионами или с недиссоциированными молекулами кислоты, а необходимо учитывать и возможность образования более сложных сольватированных комплексов, включающих в себя несколько молекул воды. Этот вывод согласуется с результатами, полученными при изучении кинетики гидролиза сложных эфиров в водных растворах сильных кислот [14, 15]: было показано, что в активированный комплекс реакции входит не гидроксониевый ион  $\text{H}_3\text{O}^+$ , а ион  $\text{O}_2\text{H}_5^+$ . Рассмотрим возможный механизм этой реакции более подробно.

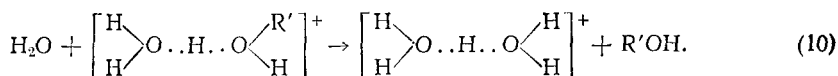
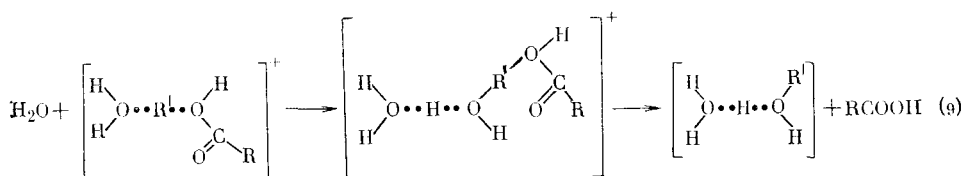
Представляется вероятным, что ее первой стадией является перенос протона от иона  $\text{O}_2\text{H}_5^+$  на молекулу сложного эфира аналогично переносу протона по цепочкам молекул воды, связанных водородными связями:



Положительно заряженный ион протонированного эфира сольватируется затем еще одной молекулой воды, в результате чего происходит локализация положительного заряда на фрагменте  $\text{R}'$ :



Распад такого комплекса (также при участии молекулы воды) приводит затем к образованию кислоты и протонированного спирта, который теряет протон в результате еще одной реакции с участием молекулы воды:



Таким образом, вода участвует во всех промежуточных стадиях каталитического превращения. Его движущей силой является высокая поляризуемость включающих в себя сольватированный протон комплексов, которые легко образуются и распадаются под действием колебаний окружающих их молекул растворителя. При этом происходит как бы «переключение» разрывающихся и вновь образующихся связей, вызванное миграцией протона по цепочке связанных водородными связями молекул.

Этот механизм отличается от рассмотренного в работах [14, 15], однако, как нам кажется, он лучше согласуется с современными данными о состоянии гидратированного протона в водных растворах и о механизме его переноса в жидкой воде. Он подтверждается также представлениями о «цепях перераспределения связей», развиваемыми для ферментативного катализа [19, 20], и о механизмах переноса протона в биологических системах, обсужденных в работах [21—23].

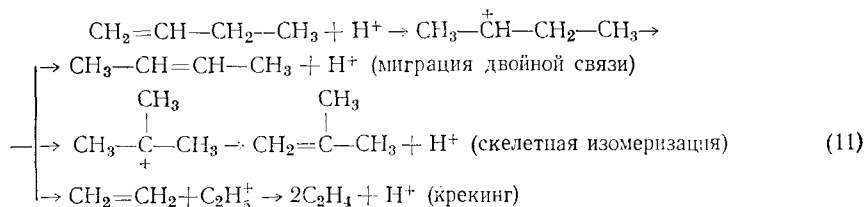
### III. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КИСЛОТНЫЙ КАТАЛИЗ

Представления о механизме гетерогенно-каталитических превращений углеводов были сформулированы значительно позднее, чем для гомогенного кислотного катализа, лишь в конце 40-х — начале 50-х годов. В это время рядом авторов были независимо высказаны предположения о карбениево-ионном механизме рассматриваемых реакций [24—28], основанные на чисто химических аналогиях с низкотемпературными превращениями углеводов в присутствии сильных кислот (более высокая реакционная способность олефинов по сравнению с парафинами, высокая реакционная способность соединений с третичным атомом углерода, селективное образование в условиях катализа изопарафинов, протекание реакций изомеризации олефинов, переноса водорода, изотопного обмена водорода и т. п.).

Следующим важным шагом стало экспериментальное доказательство кислотности аморфных алюмосиликатов и некоторых других оксидных катализаторов, основанное на использовании адсорбции аммиака и индикаторов Гаммета [29, 30]. Эти работы привели к широкому распространению представлений о существовании на поверхности оксидных катализаторов адсорбированных карбениевых ионов и об их определяющей роли в механизме каталитических превращений углеводов, хотя прямыми спектральными методами это предположение в дальнейшем ни разу так и не было подтверждено.

Для механизма гетерогенно-каталитических превращений углеводов обычно постулируются стадийные схемы, аналогичные схемам общего кислотного катализа в растворах [31—34]. Например, в случае каталитических превращений олефинов предполагают, что вначале адсорбированные молекулы связываются прочными водородными связями с кислыми гидроксильными группами. Затем происходит полный перенос протона с образованием адсорбированных карбениевых ионов. Считается также, что такие протонированные промежуточные формы обладают повышенной специфической реакционной способностью, объясняющей селективность соответствующих кислотных гетерогенно-каталитических реакций. Например, обратное отщепление от них протона приводит к миграции двойной связи в молекулах олефинов. Линейные кар-

бенниевые ионы могут изомеризоваться в разветвленные, что вызывает скелетную изомеризацию углеводородов. Отщеплением от карбениевых ионов молекул олефинов объясняется протекание крекинга и т. д. В частности, достаточно типичный механизм гетерогенно-каталитических превращений бутена-1 выглядит в соответствии с этими представлениями следующим образом:



Хотя подобные схемы получили широкое распространение в литературе и хорошо описывают состав продуктов гетерогенно-каталитических превращений углеводородов, они с нашей точки зрения, уже не отвечают тому содержанию, которое сейчас вкладывается в понятие механизма каталитических реакций. Действительно, на самом деле карбениевые ионы не являются свободными, а адсорбированы на поверхности катализаторов. Поэтому в зависимости от силы кислых центров или от природы основных центров, с которыми карбениевые ионы связываются при адсорбции, их химические свойства могут меняться в весьма широких пределах. Известно, например, что перемещение двойной связи в олефинах происходит на более слабых кислых центрах, чем их скелетная изомеризация [34]. Это различие схемой (11), однако, не учитывается. Не раскрывает она и движущих сил различных элементарных реакций адсорбированных карбениевых ионов. Между тем, эти вопросы уже поставлены на повестку дня результатами, полученными при изучении переноса протона современными спектральными методами, и результатами квантовохимических расчетов. Их обсуждение является основной целью настоящей статьи.

## 1. Спектральные данные о протонных кислых центрах на поверхности оксидных катализаторов

Наибольшее распространение среди катализаторов кислотного типа получили аморфные и кристаллические алюмосиликаты (цеолиты), оксид алюминия, фосфат алюминия, фосфорная кислота на силикагеле и др. Их активными центрами являются кислые гидроксильные группы, которые образуются на поверхности оксидов при частичном гидролизе связей металл—кислород (так называемые терминальные ОН-группы) или же при компенсации протонами избыточного локального отрицательного заряда фрагментов поверхности (так называемые структурные ОН-группы). Количество этих групп, определенное по интенсивности спектров протонного резонанса или методом изотопного обмена с молекулярным дейтерием, обычно составляет всего несколько процентов от монослойного покрытия. Если такие гидроксильные группы обладают достаточно ярко выраженными кислотными свойствами, то они и играют роль активных центров гетерогенного кислотного катализа.

Бренстедовские центры обоих этих типов детально изучались методами ИК-спектроскопии [35, 36] и ЯМР [37, 38], что позволило получить детальную информацию об их геометрии, энергетических барьерах

вращения фрагмента  $\text{M}-\text{O}-\text{H}$  и некоторых других параметрах, характеризующих такие центры. В частности, методом инфракрасной спектроскопии было установлено, что на поверхности оксида цинка число различных гидроксильных групп равно трем, а на записи никеля — четырем. На поверхности оксида алюминия присутствуют ОН-группы сразу пяти различных типов. Дискретный характер распределения гидроксильных групп свойственен и водородным формам цеолитов.



В работах [39, 40] была предложена систематика поверхностных гидроксильных групп, основанная на предположении о том, что частота их валентных колебаний в первую очередь зависит от координационного числа атомов кислорода по отношению к окружающим катионам. Другими словами, предполагалось, что природа ОН-связи в основном определяется характером гибридизации орбиталей атома кислорода. С другой стороны, существует мнение, что частота валентных колебаний гидроксильных групп преимущественно зависит от их кислотно-основных свойств [41]. Оно основано на том, что для свободного иона  $\text{OH}^-$  характерна частота валентных колебаний  $3839\text{ см}^{-1}$ , а для иона  $\text{OH}^+$  —  $2955\text{ см}^{-1}$  [42]. Таким образом, более низкочастотные гидроксильные группы обладают кислыми, а более высокочастотные — основными свойствами.

Однако на частоту валентных колебаний гидроксильных групп может влиять также и ряд других факторов. В связи с этим, весьма желательно измерять не только основную частоту валентных колебаний ОН-связи, но и другие характеризующие ее параметры.

Это можно сделать с помощью ИК-спектроскопии диффузного рассеяния, большие возможности которой были продемонстрированы в работах [43—49]. Эта методика позволяет значительно расширить диапазон спектральных измерений, включив в него частоты первых и вторых обертонов валентных колебаний поверхностных ОН-групп, и рассчитать из этих данных энергии их гомолитической диссоциации и параметры функции Морзе  $\omega_e$  и  $X$  для связи ОН. Полученные результаты свидетельствуют о высокой характеристичности колебаний ОН-групп, которые практически не взаимодействуют с колебаниями решетки оксидов. Оказалось также, что наиболее информативными для суждения о природе и геометрии поверхностных гидроксильных групп являются частоты их деформационных колебаний. Их трудно измерить непосредственно из-за сильного поглощения света решеткой оксидов в области  $800\text{—}1500\text{ см}^{-1}$ , но можно получить как разность между частотами составных валентных плюс деформационных колебаний и частотами валентных колебаний. Самой низкой частотой деформационных колебаний ( $\sim 700\text{—}800\text{ см}^{-1}$ ) обладают терминальные ОН-группы. При переходе к мостиковым гидроксильным группам, кислород которых связан с двумя катионами решетки оксидов, частота деформационных колебаний повышается до  $1000\text{—}1100\text{ см}^{-1}$ . Это можно объяснить увеличением жесткости фрагмента

$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{M} \quad \quad \text{M} \end{array}$  при координационном связывании кислорода вторым катионом. Для гидроксильных групп с еще большим координационным числом кислорода составные частоты валентных плюс деформационных колебаний обычно вообще не наблюдаются, поэтому число полос в основной области их ИК-спектра больше, чем в составной. Результаты этих измерений позволяют уточнить и проверить выводы о природе и геометрии поверхностных гидроксильных групп, сделанные на основании анализа одних лишь основных частот валентных колебаний.

Инфракрасная спектроскопия широко применяется также при количественных измерениях силы кислотности поверхностных гидроксильных групп. Для этого обычно используют низкочастотные сдвиги их валентных колебаний, вызванные образованием водородной связи с молекулами различных оснований. Эти сдвиги линейно коррелируют как с кислотностью ОН-групп, так и с основностью взаимодействующих с ними молекул [50, 51]:

$$\Delta\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OH}} = a - b\Delta pK_a, \quad (12)$$

где  $\Delta pK_a = pK_a^{\text{св}} - pK_a^{\text{осн}}$ ,  $\nu_{\text{OH}}$  и  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  — частота валентных колебаний ОН-групп и ее сдвиги, вызванные взаимодействием с молекулами оснований,  $pK_a^{\text{св}}$  — логарифм константы кислотной диссоциации,  $pK_a^{\text{осн}}$  — логарифмы констант основности соответствующих оснований.

Таким образом, величину  $pK_a^{\text{св}}$  для ОН-групп на поверхности какого-либо оксида можно определить из серии сдвигов, вызванных адсорбцией на нем нескольких слабых оснований, характеризующихся различными

значениями  $pK_a^{\text{св}}$ . Для сопоставления же кислотности гидроксильных групп на поверхности различных оксидов обычно измеряют сдвиги частот, вызванные адсорбцией на них одного и того же основания, например бензола или оксида углерода. Обзор работ по использованию ИК-спектроскопии для изучения кислотно-основных свойств оксидов сделан в [52].

## 2. Кластерные квантовохимические модели поверхностных гидроксильных групп и природа их кислотности

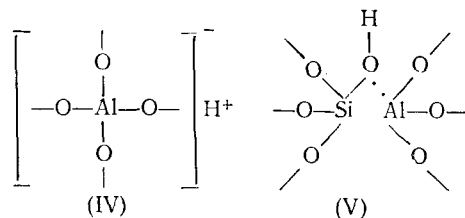
Природу кислотности поверхностных OH-групп можно также проанализировать с помощью квантовохимических расчетов, выполненных с использованием так называемых «кластерных» моделей [53—58]. Простейшей моделью OH-кислоты является молекула  $A-O-H$ , где  $A$  — водородоподобный атом, потенциал ионизации которого можно изменять в широких пределах. Если он равен 13,6 эВ, как у атома водорода, то такая структура моделирует нейтральную молекулу воды. Меньшие потенциалы ионизации отвечают щелочным металлам; при этом гидроксильные группы заряжаются отрицательно и приобретают основные свойства. Напротив, большие потенциалы ионизации отвечают таким обладающим высоким положительным зарядом ионам, как  $N^{5+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $S^{6+}$  и т. п. Электронная плотность смещается при этом к атому  $A$ , придавая гидроксильным группам кислотные свойства.

Более строго эти эффекты можно описать с использованием кластеров, учитывающих реальную структуру поверхности оксидов. Например, в случае терминальных гидроксильных групп на поверхности кремнезема часто рассматриваются кластеры  $Si(OH)_4$  или  $SiOH(OA)_3$ , где  $A$ , как и в случае простейших кластеров, — водородоподобные атомы.

Из сказанного следует, что одной из причин образования на поверхности оксидов сильно кислых терминальных гидроксильных групп является поляризующее действие соседних с ними высокочarged катионов. В соответствии с этим поверхность частично гидролизованного оксида щелочных и щелочноземельных металлов обладает основными свойствами, а терминальные группы на поверхности  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  или  $WO_3$  — кислыми свойствами. При этом сила центров увеличивается с ростом положительного заряда катионов. За исключением  $WO_3$ , эти оксиды не используются, однако, в гетерогенном кислотном катализе, поскольку при высокой температуре в среде углеводородов или других восстановителей они легко переходят в низшие валентные состояния.

Гораздо большее значение для кислотного катализа имеют смешанные оксиды, из которых наиболее важны кристаллические каркасные алюмосиликаты (цеолиты) и аморфные алюмосиликаты. Для них характерно наличие структурных мостиковых гидроксильных групп, у которых координационное число кислорода по отношению к катионам равно двум.

Кристаллическая решетка алюмосиликатов построена из кислородных тетраэдров, в центре которых находятся атомы кремния или алюминия. При ее описании ионной моделью занятые алюминием тетраэдры несут на себе единичный избыточный отрицательный заряд. Он компенсируется зарядами расположенных рядом катионов или протонов, с которыми и связана брэнстедовская кислотность алюмосиликатов (структура (IV)).



В рамках ковалентной модели (V) кислые центры можно представить себе в виде терминальной силанольной группы, кислород которой

связан координационной связью с соседним атомом алюминия (льюнсовским кислым центром). Комбинация бренстедовского и льюнсовского кислых центров приводит к смещению электронной плотности от кислорода к алюминию, уменьшению отрицательного заряда ОН-группы и усилению ее кислых свойств.

В аморфных алюмосиликатах число таких мостиковых кислых групп невелико и на их долю приходится лишь незначительная часть всего содержащегося алюминия. Подавляющее же большинство образующихся при гидролизе поверхности гидроксильных групп относится к терминальным группировкам ОН, обладающим слабо кислыми свойствами [36].

По-другому обстоит дело в водородных формах цеолитов, в алюмосиликатах со строго регулярной кристаллической структурой. В идеале число кислых гидроксильных групп совпадает здесь с числом содержащихся в решетке атомов алюминия, т. е. оно во много раз больше, чем в аморфных алюмосиликатах. Этим-то и объясняется более высокая каталитическая активность цеолитов [59, 60].

Кластерные квантовохимические модели гидроксильных групп в цеолитах были разработаны в [61]. Проведенные расчеты показали, что с увеличением числа соседних атомов алюминия кислотность гидроксильных групп монотонно понижается, о чем можно судить по уменьшению положительного заряда протона и по увеличению энергии его отрыва от соответствующих кластеров. Был также сделан вывод, что для кристаллических алюмосиликатов с определенным соотношением кремния и алюминия характерно наличие гидроксильных групп с постоянным числом ближайших к ним атомов алюминия. Например, во всех высококремнистых цеолитах мостиковые гидроксильные группы окружены только атомами кремния. Поэтому для них характерны идентичные бренстедовские кислые центры одинаковой силы [62]. При увеличении числа атомов алюминия в кристаллической решетке, например в случае фожазитов, появляются гидроксильные группы, имеющие по соседству два или три атома алюминия, и характер бренстедовской кислотности изменяется. Это действительно подтверждается экспериментом [34].

Таким образом, кластерные квантовохимические модели позволяют дать атомно-молекулярное описание структуры кислых центров в цеолитах и хорошо объясняют дискретный характер изменения кислотности у образцов с разным содержанием алюминия в решетке [63, 64]. Не менее существенно и то, что с их помощью можно проводить достаточно обоснованные количественные расчеты промежуточных структур гетерогенных кислотно-каталитических реакций, о чем речь пойдет ниже.

Аналогичные атомно-молекулярные модели применялись для систематизации гидроксильных групп также и на поверхности других оксидов, например оксида алюминия [41]. Нет никакого сомнения, что в будущем такой подход позволит создать рациональную систематику поверхностных ОН-групп оксидов с самыми различными кислотно-основными свойствами.

### **3. О природе протонированных промежуточных состояний на поверхности оксидных катализаторов**

Как уже говорилось выше, гетеролитическая диссоциация в растворах возможна только при наличии эффектов сольватации, вклад которой в энергетику процесса является определяющим. Поэтому перенос протона на поверхности гетерогенных оксидных катализаторов в ходе высокотемпературных газофазных реакций в отсутствие полярных растворителей коренным образом отличается от протонирования в водных растворах.

В условиях гетерогенного кислотного катализа ситуация скорее приближается к рассмотренному выше переносу протона в неполярных растворителях, где эффекты сольватации минимальны и протонирование субстрата связано с дополнительными энергетическими затратами. Поэтому для большинства адсорбированных молекул перенос протона существенно эндотермичен. Он становится энергетически выгодным лишь

при взаимодействии очень кислых гидроксильных групп с такими сильными основаниями как аммиак, пиридин и т. п. Эти-то молекулы обычно и применяют для индикации сильно кислых поверхностных ОН-групп. При этом, однако, упускают из виду, что если на поверхности катализаторов кислотного типа из них и образуются адсорбированные аммониевые или пиридиновые ионы, то отсюда вовсе не вытекает, что аналогичные ионные промежуточные соединения возникают также при адсорбции олефинов или даже парафинов, сродство к протону у которых много меньше, чем у аммиака или пиридина. На самом деле, при взаимодействии углеводов даже с очень сильно кислыми бренстедовскими центрами образуются либо комплексы с короткой водородной связью, либо сильно поляризованные ковалентные структуры. Таким образом, промежуточные активные формы в гетерогенном кислотном катализе существенно отличаются от протонированных ионных состояний в водных растворах и других полярных растворителях и скорее напоминают комплексы, образующиеся при взаимодействии сильных кислот со слабыми основаниями или слабых кислот с сильными основаниями в неполярных растворителях.

В этой связи уместно напомнить, что концепция карбокатионных механизмов сложилась в органической химии исключительно на основании косвенных кинетических и стереохимических данных, а также в результате исследования конечных продуктов соответствующих реакций. Карбокатионы рассматриваются при этом как короткоживущие частицы, которые нельзя непосредственно наблюдать физическими методами [65]. В гетерогенном же катализе образование адсорбированных карбониевых или карбеневых ионов часто понимают слишком буквально, хотя твердые катализаторы не являются сверхкислотами, а стабилизирующие ионные промежуточные структуры эффекты сольватации в каталитических превращениях углеводов отсутствуют.

Действительно, при взаимодействии бренстедовских кислых центров с олефинами или спиртами образуются не ионные пары, а поверхностные сложные эфиры. Это, как известно, ковалентные соединения, что подтверждается величинами дипольных моментов и сравнительно небольшими низкополевыми химическими сдвигами в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  на  $\alpha$ -углеродных атомах алкильных заместителей, которые не отличаются от сдвигов в соответствующих спиртах и лежат в пределах 50—70 м. д. [66]. В то же время для стабильных карбениевых ионов в растворах сверхкислот, где положительный заряд углерода гораздо выше, сдвиги достигают 300—350 м. д. Например, химический сдвиг на центральном атоме углерода в ионе  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$  равен 335,7, а в ионе  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}^+$  — 331,8 м. д. [70].

Ковалентная природа С—О-связи в поверхностных сложных эфирах подтверждается также квантовохимическими расчетами. Так, было показано [67], что взаимодействие этилена с мостиковой гидроксильной группой высококремнистого цеолита приводит к образованию не карбениевого иона, а поверхностного этоксильного фрагмента, несущего на себе лишь сравнительно небольшой положительный заряд +0,26 е. В то же время, при взаимодействии с этой же гидроксильной группой молекулы аммиака образуется ион аммония, заряд которого равен +0,71 е [68]. С другой стороны, из квантовохимических расчетов следует, что тенденция к увеличению ионного характера С—О-связи в сложных эфирах растет при ее удлинении или колебательном возбуждении [69]. Таким образом, карбениево-ионные свойства алкильных заместителей проявляются не в основных, а в переходных состояниях соответствующих промежуточных соединений.

Из сказанного вовсе не вытекает полное отрицание общепринятых сейчас механизмов с участием адсорбированных карбениевых ионов. Мы хотим лишь еще раз подчеркнуть, что концепция карбениевых ионов относится скорее к переходным состояниям, чем к промежуточным соединениям. Само же понятие «адсорбированный карбениевый ион» в каждом конкретном случае может нести в себе совершенно различный

смысл. С нашей точки зрения, под ним следует понимать не реальное существование на поверхности катализаторов контактных ионных пар, а скорее наличие промежуточных соединений, напоминающих по своей реакционной способности карбениевые ионы в жидкой фазе.

#### 4. Спектроскопические исследования элементарной стадии переноса протона на поверхности оксидных катализаторов

Пониженная тенденция к образованию ионных структур при переносе протона от кислых гидроксильных групп к адсорбированным на поверхности гетерогенных катализаторов молекулам подтверждается и спектральными данными.

Выше уже говорилось о том, что для измерения силы бренстедовских кислых центров на поверхности оксидов широко используют величины низкочастотных сдвигов валентных колебаний ОН-групп, вызванных образованием водородной связи с адсорбированными молекулами. Возможность ИК-спектроскопии при изучении механизма переноса протона этим, однако, не исчерпываются. В работах [43, 48, 71—75] было предложено измерять наряду со сдвигами основной частоты валентных колебаний также и низкочастотные сдвиги обертонов валентных колебаний. Эти данные позволяют реконструировать нижние участки потенциальных кривых ОН-связи в поверхностных комплексах, предшествующих переносу протона, и рассчитать высоту потенциального барьера этой элементарной стадии.

Действительно, хорошо известно, что кривую потенциальной энергии двухатомной молекулы можно построить, исходя из положения любых двух ее колебательных уровней. Как было показано в [43, 44], поверхностные ОН-группы, вследствие высокой характеристичности их валентных колебаний, также можно рассматривать в качестве двухатомных фрагментов, практически не взаимодействующих с колебаниями решетки оксидов. Поэтому нижние участки потенциальных кривых ОН-связи в свободных гидроксильных группах и в комплексах с водородной связью можно построить, исходя из основных частот и обертонов колебаний групп ОН. Для реконструкции же полного профиля потенциальной энергии элементарной стадии переноса протона можно в первом приближении принять, что ей соответствует удлинение ОН-связи на  $\sim 0,05$  нм. Это вытекает из изложенных ниже соображений.

Известно, что длины прочных водородных связей в самых различных комплексах лежат в пределах 0,24—0,26 нм [76]. С другой стороны, равновесное расстояние О—Н в исходных гидроксильных группах равно  $\sim 0,1$  нм. Близкие величины характерны и для длин связей С—Н (0,109 нм), N—H (0,101 нм) и других, образующихся в протонированных промежуточных соединениях. Поэтому переносу протона к адсорбированным молекулам отвечает растяжение О—Н-связи на  $\sim 0,05$  нм, а вершине потенциального барьера переноса протона — несколько меньшее ее удлинение. Что же касается полного профиля потенциальной энергии элементарной стадии переноса протона, то его можно получить, поместив рассчитанную из спектральных данных потенциальную кривую ОН-связи и потенциальную кривую вновь образовавшейся в протонированном соединении связи так, чтобы расстояние между их минимумами было равно 0,05 нм.

На рис. 2 приведены построенные таким образом профили потенциальной энергии для экзотермических и эндотермических стадий переноса протона [73—75]. В первом случае перенос практически не требует энергии активации. Для эндотермических же стадий образование устойчивых промежуточных протонированных состояний возможно лишь при условии, что энергетические затраты на перенос протона не превышают  $\sim 100$  кДж/моль. В противном случае отвечающий образованию протонированного состояния локальный минимум на потенциальной кривой либо отсутствует, либо имеет настолько малую глубину, что протонированное состояние метастабильно и распадается уже после нескольких

колебаний. Причиной этого является сравнительно большая ширина нижнего участка потенциальной кривой ОН-связи и малое ее удлинение при полном переносе протона в поверхностных комплексах. В этом отношении гетерогенный кислотный катализ существенно отличается от гомогенного кислотного катализа в водных растворах, где координата реакции переноса протона не имеет смысла простого удлинения ОН-связи, а наряду с этим происходит также перегруппировка многих молекул растворителя, приводящая к пространственному разделению катионов и анионов. Поэтому в водных растворах протонированные состояния могут реально существовать, даже если перенос протона существенно эндотермичен.

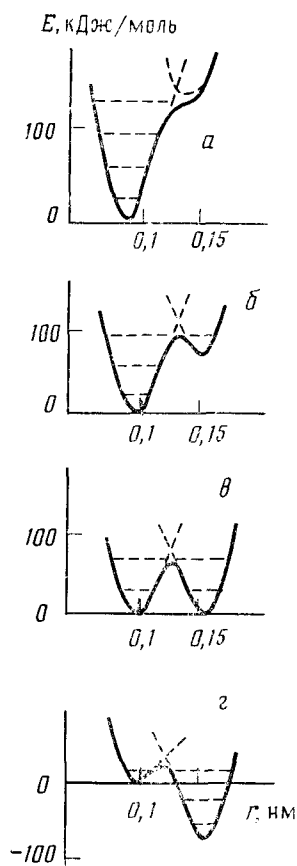


Рис. 2. Профили потенциальной энергии элементарной стадии переноса протона, построенные по спектральным данным [73, 74]: а — эндотермичность процесса 150 кДж/моль, б — эндотермичность процесса 100 кДж/моль, в — процесс термонейтрален, г — экзотермичность процесса 50 кДж/моль

Можно сформулировать несколько спектральных критериев для суждения о реальной тенденции к переносу протона на адсорбированные молекулы. Наиболее четким из них является увеличение при образовании поверхностных комплексов ангармоничности потенциальной кривой ОН-связи. Образно выражаясь, величина ангармоничности позволяет анализировать отклик кислотной гидроксильной группы на растяжение ОН-связи и приближение протона к адсорбированной молекуле. Рост ангармоничности свидетельствует о притяжении протона к субстрату, а его уменьшение — об отталкивании [77].

В качестве другого критерия положительной тенденции к образованию протонированных состояний можно воспользоваться величиной изотопного эффекта, т. е. отношением частот колебаний возмущенных водородной связью легких и тяжелых гидроксильных групп (при увеличении ангармоничности и положительной тенденции к переносу протона это отношение понижается). Кроме того, склонность к переносу протона проявляется в отсутствии или сильном возмущении первого обертона и в больших низкочастотных сдвигах валентных колебаний в комплексах с водородной связью (400—600 см<sup>-1</sup> и выше).

Применение этих критериев для анализа ИК-спектров комплексов гидроксильных групп с различными молекулами также свидетельствует лишь об умеренной тенденции к образованию в условиях гетерогенного катализа ионных промежуточных структур. Например, в комплексах бензола с кислыми гидроксильными группами водородной формы цеолита У понижение основной частоты валентных колебаний составляет ~350 см<sup>-1</sup>. Этого, однако, еще недостаточно для полного переноса протона к молекулам бензола.

Всего лишь до  $4 \cdot 10^{-2}$ , т. е. примерно в два раза, увеличивается и коэффициент ангармоничности. Приблизительно такие же низкочастотные сдвиги наблюдаются также при взаимодействии кислых гидроксильных групп цеолита НУ с этиленом [78].

Образование ионных пар едва ли имеет место даже при взаимодействии этилена с очень сильно кислыми гидроксильными группами высококремнистых цеолитов типа ZSM-5. Об этом свидетельствуют как умеренные сдвиги частот ОН-колебаний в комплексах с водородной связью, так и линейная структура образующихся при комнатной температуре олигомеров этилена, которую нельзя объяснить стерическими эффектами, поскольку полимеризация пропилена на этих же контактах приводит

# Сродство некоторых молекул к протону [80]

Молекула	Сродство к протону, эВ	Молекула	Сродство к протону, эВ
H <sub>2</sub>	4,4	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	7,8
CH <sub>4</sub>	5,1	CH <sub>3</sub> OH	7,8
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5,6	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	7,9
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6,1	CH <sub>3</sub> CHO	8,0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6,9	CH <sub>3</sub> CN	8,1
H <sub>2</sub> O	7,1	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> OH	8,1—8,4
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	7,5	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	8,5
цикло-C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	7,7	NH <sub>3</sub>	9
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	7,7—7,8	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	9,2

к образованию в их каналах разветвленных структур [79]. По-видимому, в соответствии с уже обсуждавшимися выше квантовохимическими расчетами, при взаимодействии этилена с такими центрами образуются не ионные пары, а сильно поляризованные ковалентные структуры. Таким образом, спектральные данные также свидетельствуют о том, что применительно к гетерогенным системам концепция карбениевых ионов представляется слишком упрощенным.

Отметим, что переход от комплексов с прочной водородной связью к поляризованным ковалентным структурам и далее к поверхностным контактными ионным парам весьма резко зависит от энергетике элементарной стадии переноса протона. Например, протонирование бензола не происходит при его взаимодействии с кислотными ОН-группами цеолита У (сродство бензола к протону равно 7,5 эВ, см. таблицу), но контактные ионные пары несомненно образуются при взаимодействии этих групп с аммиаком (сродство к протону 9 эВ [80]). Таким образом, для переноса протона и образования контактных ионных пар требуется добавочная энергия всего лишь ~1,5 эВ. В этом нет ничего удивительного, так как одной единице шкалы рK<sub>a</sub> в водных растворах отвечает изменение свободной энергии на 5,7 кДж/моль, а переходу от слабых кислот с рK<sub>a</sub> = +10 к сверхкислотам с рK<sub>a</sub> = -10 соответствует изменение свободной энергии ~120 кДж/моль, или 1,2 эВ. Эту-то недостающую для образования ионных промежуточных состояний величину и вносит в энергетический баланс кислотно-основного взаимодействия в водных растворах сольватация. При протекании же высокотемпературных каталитических превращений углеводородов этот источник дополнительной энергии отсутствует. Не может заменить его и энергия активации, поскольку, как уже отмечалось выше, в случае если стадии переноса протона достаточно эндотермичны, на поверхности потенциальной энергии отсутствуют минимумы, отвечающие протонированным ионным структурам.

## 5. О координате реакции гетерогенного кислотного катализа.

### Синхронные механизмы кислотных каталитических реакций

При построении рассмотренных в предыдущем разделе энергетических профилей элементарной стадии переноса протона не учитывался дополнительный выигрыш энергии, связанный с оптимизацией геометрии протонированного состояния. Например, превращение π-комплекса этилена в этоксильный фрагмент на самом деле включает в себя, кроме растяжения ОН-связи при приближении протона к молекуле этилена, также удлинение двойной связи С=С при ее превращении в одинарную, изменение гибридизации и валентных углов в СН<sub>2</sub>- и СН<sub>3</sub>-группах и ориентацию адсорбированной молекулы относительно поверхности катализатора:



Другими словами, колебательное возбуждение ОН-связи и связанное с этим ее удлинение вовсе не всегда является оптимальной координатой элементарной стадии протонирования.

В зависимости от удельного веса различных факторов здесь возможны самые различные ситуации. Например, роль релаксации в образовании аммониевого иона из адсорбированного аммиака минимальна. Напротив, в только что рассмотренном примере образования этоксильного фрагмента оптимизация геометрии весьма существенна, а координата реакции в лишь очень малой степени отвечает простому удлинению ОН-связи. В подобных случаях мы будем в дальнейшем говорить о синхронных механизмах гетерогенно-каталитических реакций, включающих в себя одновременную активацию и перестройку сразу многих химических связей в адсорбированных молекулах или промежуточных комплексах.

Выгодность таких механизмов в условиях кислотно-основного гомогенного катализа по сравнению со стадийным последовательным протонированием — депротонированием молекул субстрата отмечалась еще в конце 50-х годов в работах Сыркина [81—83]. При этом был сделан вывод о возможности образования циклических пяти-, шести- и семичленных переходных состояний и обсуждена их роль в реакциях гидролиза, этерификации, Фриделя—Крафтса и др. [84—86]. Применительно к гетерогенному катализу важная роль синхронных, или слитных, механизмов обсуждалась в работах Борескова, главным образом на примере реакций каталитического окисления [87].

Величины предэкспоненциальных множителей констант скорости таких сложных элементарных стадий, естественно, меньше частоты валентных колебаний ОН-связи, поскольку в переходном состоянии происходит одновременное согласованное изменение сразу большого числа различных координат или наблюдается совпадение по фазе многих колебаний. Такой более сложный путь реакции связан, однако, с более низким энергетическим барьером образования промежуточного протонированного состояния. Это с избытком перекрывает меньшую энтропию активации стадии протонирования и обеспечивает большую скорость каталитической реакции [88].

Предельным случаем таких синхронных механизмов в кислотном катализе являются реакции, где промежуточные протонированные формы вообще не образуются. Это, по-видимому, типично для молекул с низким сродством к протону, например для водорода или парафинов. Поскольку образование промежуточных протонированных соединений здесь энергетически невыгодно, одновременно с переносом протона возникает новая связь молекулы или ее фрагмента с поверхностью катализатора, что, по крайней мере частично, компенсирует энергию отрыва протона от активного центра. Например, в реакциях гетеронизотопного обмена одновременно с переносом протона от кислого центра к субстрату происходит обратное отщепление от активированного комплекса другого протона. Энергия же, которая выделяется при связывании второго протона, компенсирует невыгодность переноса на молекулу субстрата первого протона, аналогично тому, как сольватация способствует переносу протона в водных растворах. Конкретные примеры подобных и других синхронных реакций рассматриваются ниже.

## **6. Основные типы механизмов кислотных гетерогенно-каталитических реакций**

Поскольку из сказанного выше вытекает большое разнообразие механизмов кислотных гетерогенно-каталитических реакций, целесообразно объединить их, объединив в отдельные группы, в зависимости от наличия или отсутствия эффектов сольватации и от сродства реагирующих молекул к протону. При этом мы не ставим себе задачу дать исчерпывающий обзор литературы, что невозможно сделать в рамках настоящей статьи, а рассмотрим лишь некоторые наиболее типичные примеры.



### а) Низкотемпературные каталитические реакции с участием полярных молекул

Наиболее близок к механизму гомогенного кислотного катализа механизм низкотемпературных гетерогенно-каталитических превращений с участием полярных молекул, например, гидратации олефинов в спирты, этерификации спиртов, гидролиза сложных эфиров и т. п.

Если температура реакции не слишком высока и возможно образование ассоциатов, состоящих из нескольких молекул, то вступают в силу эффекты, аналогичные эффектам сольватации с участием полярных молекул в растворах, а в качестве активных промежуточных продуктов каталитических превращений выступают протонированные формы субстрата. Эта ситуация очень сильно напоминает гомогенный катализ в водных растворах, где определяющий вклад в образование протонированных состояний и в перенос протона к адсорбированным молекулам вносят сольватационные эффекты. Точнее, это двумерный гомогенный катализ в тонкой жидкой пленке, сконденсированной на поверхности гетерогенного катализатора. В частности, возможность реализации такого механизма в реакции гидратации олефинов была показана в работах Чиркова, Винника и др. [89].

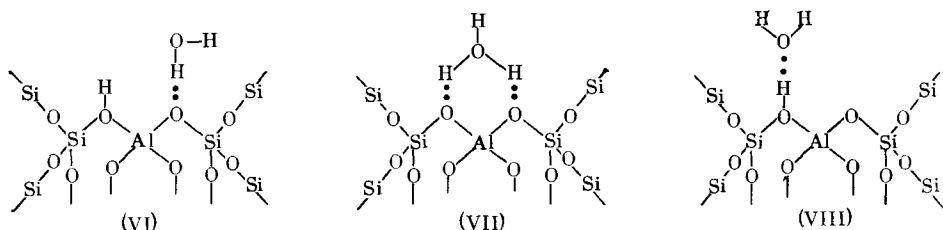
По-видимому, аналогичный механизм реализуется и в ферментативном катализе. Здесь, однако, проявляется специфичность взаимодействия молекул воды или субстрата с полярными группами на поверхности биополимера. Это приводит к структурированию адсорбированной пленки, что сказывается как на энергии сольватации, так и на механизме переноса протона [21—23]. Данное обстоятельство не изменяет, однако, главного — реального существования в этих системах промежуточных протонированных состояний.

### б) Реакции гетероизотопного дейтерообмена

Другим предельным случаем являются каталитические превращения с участием неполярных молекул, обладающих минимальным сродством к протону. Как видно из таблицы, к ним относятся молекулярный водород и парафины. Поскольку эффекты сольватации здесь практически отсутствуют, а сродство к протону низкое, образование промежуточных протонированных состояний крайне невыгодно. Вместо этого реализуются различные варианты синхронных или слитных механизмов.

Для ряда реакций гетероизотопного обмена их возможность была подтверждена квантовохимическими расчетами, проводившимися с использованием рассмотренных выше кластерных моделей бренстедовских кислых центров. В частности, синхронный гетероизотопный обмен между терминальными силанольными группами на поверхности кремнезема и молекулярным дейтерием, возможно, протекает через симметричное четырехугольное переходное состояние [54].

Более неожиданной оказалась выгодность подобного синхронного механизма для реакции гетероизотопного обмена с молекулами воды, обладающими гораздо более высоким сродством к протону ( $\sim 7$  эВ) [90, 91]. В работе [91] были проведены квантовохимические расчеты адсорбции воды и механизма гетероизотопного обмена с водой сильно кислых мостиковых гидроксильных групп в водородных формах цеолитов. Из трех рассмотренных вариантов адсорбции молекулы  $H_2O$  (структуры (VI) — (VIII)) наибольшая теплота была получена для взаимодействия воды с основным кислородом алюмоокислородного тетраэдра (70 кДж/моль, структура (VI)), а наименьшая теплота — для ее двухточечной адсорбции (40 кДж/моль, структура (VII)). Теплота адсорбции воды на протоне мостиковой гидроксильной группы оказалась промежуточной (46 кДж/моль, структура (VIII)).



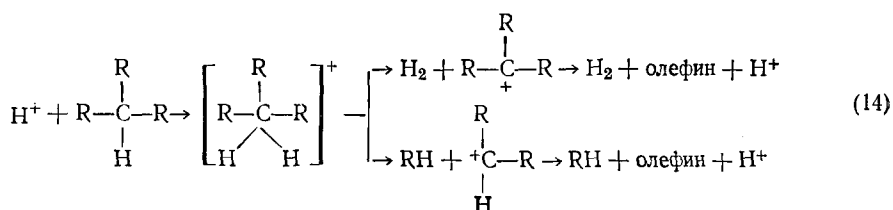
Учитывая, что структуре (VI) соответствует наибольшая теплота адсорбции, можно сделать вывод, что лимитирующей стадией гетерообмена скорее всего является десорбция воды с поверхности. Сама же реакция, по-видимому, протекает по синхронному механизму, в переходном состоянии (VII) которого происходят одновременно перенос протона от кислой мостиковой гидроксильной группы к адсорбированной воде и отщепление от нее второго протона, переходящего на соседний основной атом кислорода.

Синхронный механизм был предложен также для гетероизотопного обмена поверхностных гидроксильных групп с ацетиленом [92]. Такой механизм, однако, мало вероятен в реакции гетероизотопного обмена с этиленом, скорость которой гораздо меньше [93, 94].

### в) Крекинг парафинов

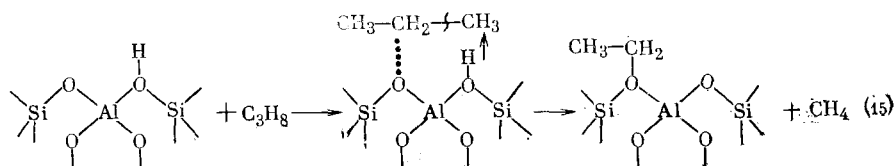
Другим классом соединений, при превращениях которых образование промежуточных протонированных состояний в силу малой величины сродства к протону маловероятно, являются парафины. До последнего времени считалось, что их кислотно-каталитический крекинг идет по цепному механизму, причем передача цепи осуществляется путем переноса гидрид-иона от молекулы парафина на адсорбированные карбениевые ионы. Предполагается, что источником последних являются олефины, которые либо содержатся в сырье в виде примеси, либо образуются при дегидрировании парафинов [32].

Кроме такого классического механизма крекинга, справедливого при относительно низких температурах и высоких давлениях углеводородов, возможен также протолитический крекинг с участием неклассических карбениевых ионов, содержащих пятикоординированные атомы углерода [95]:



Его отличительными признаками являются быстрый дейтериеводородный обмен парафинов без их скелетной изомеризации и наличие в продуктах крекинга молекулярного водорода и легких парафинов  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$ .

Однако в соответствии со сказанным выше, образование неклассических карбениевых ионов в качестве устойчивых промежуточных соединений вряд ли имеет место из-за низкого сродства парафинов к протону. Достаточно сказать, что неклассические карбениевые ионы не удастся наблюдать даже при взаимодействии парафинов со сверхкислотами [70]. Более вероятен, с нашей точки зрения, альтернативный синхронный механизм крекинга, включающий в себя шестичленное переходное состояние с одновременным переносом протона к  $\text{CH}_3$ -группе, разрывом  $\text{C}-\text{C}$ -связи в молекуле парафина и образованием новой связи углерод—кислород:

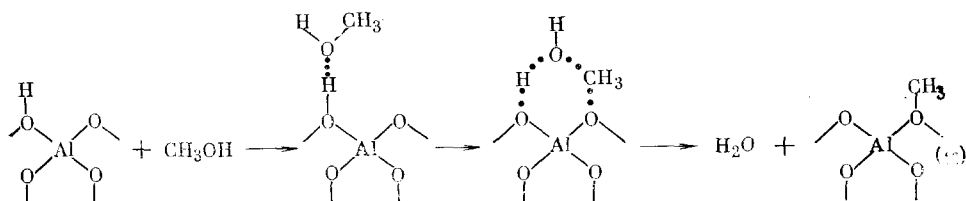


В этом случае активированный комплекс действительно напоминает неклассический карбениевый ион, однако он не является реально существующей устойчивой промежуточной структурой.

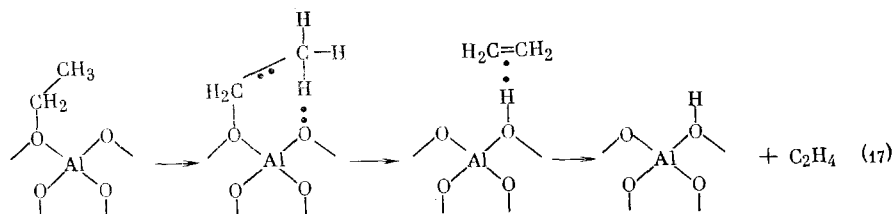
### г) Высокотемпературные каталитические превращения спиртов

Для высокотемпературных кислотно-каталитических превращений спиртов характерны реакции этерификации, дегидратации с образованием олефинов, алкилирования спиртами олефинов и ароматических соединений, синтез из спиртов высших углеводов.

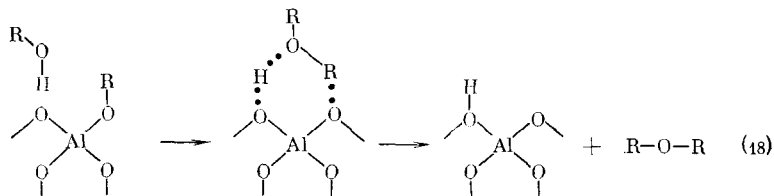
Нет никакого сомнения, что в условиях гетерогенного кислотного катализа первой стадией всех этих реакций является образование поверхностных алкоксильных структур. Механизм этой элементарной стадии можно представить себе, по аналогии с реакциями гетероизотопного обмена сильно кислых гидроксильных групп с молекулами воды, как синхронную реакцию замещения с участием соседних основных центров, включающую инвертирование в переходном состоянии метильной группы подобно тому, как это происходит в хорошо изученной реакции нуклеофильного замещения  $S_N2$ :



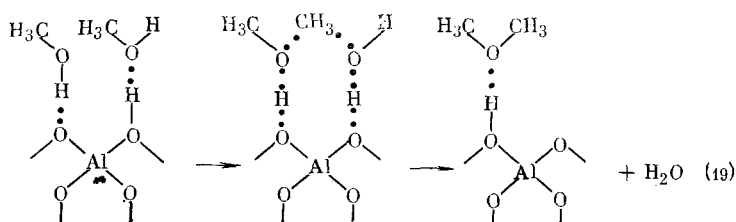
В случае высших спиртов распад поверхностных алкоксильных фрагментов приводит к десорбции с поверхности олефинов



а их взаимодействие со второй молекулой спирта — к этерификации:



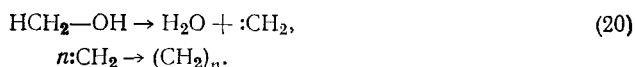
Для этой реакции обсуждался и другой бимолекулярный синхронный механизм, включающий в себя образование восьмичленного циклического переходного состояния [90, 96]:



Низкие энергетические барьеры этих элементарных стадий объясняются синхронностью разрыва старых и образования новых связей в активированных комплексах, возникающих при взаимодействии молекул спирта с поверхностными кислотно-основными парами.

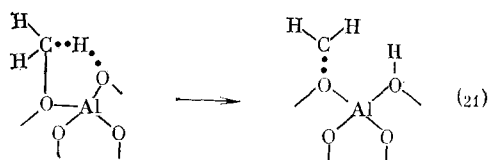
Более сложной проблемой является установление механизма реакций алкилирования спиртами олефинов и ароматических соединений, а также синтеза высших углеводородов из спиртов. Ниже мы обсудим эти вопросы на примере каталитических превращений метанола на высококремнистых цеолитах типа ZSM-5.

Синтезу углеводородов из метанола уделяется в последнее время очень большое внимание (см., например, обзоры [97, 98]). Наиболее трудным вопросом является механизм образования из метанола этилена или возникновения первичной связи C—C. В литературе обсуждаются самые различные схемы, включающие образование ионов оксония, илидов, свободных радикалов и карбенов [99], причем последним отдается наибольшее предпочтение. Например, в [32] предполагается, что адсорбированный на поверхности цеолита метанол теряет воду с образованием адсорбированных карбеноидных частиц, которые затем полимеризуются в олефины:

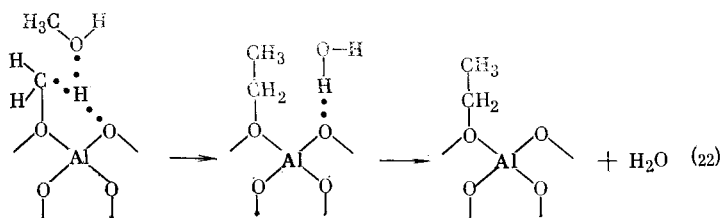


Похожие механизмы рассмотрены также в работах [100—102].

Некоторую ясность в этот вопрос вносят квантовохимические расчеты [69, 103, 104]. Оказалось, что уже сами поверхностные метоксильные структуры обладают известной двойственностью свойств, сочетая в себе черты как адсорбированных карбениевых ионов, так и карбенов. Причиной этого является наличие связи одного из атомов водорода метоксильной группы с соседним основным атомом кислорода, что несомненно указывает на возможность переноса на него протона. Эта тенденция возрастает при удлинении эфирной связи. Хотя для полного переноса протона с образованием адсорбированной карбеновой частицы и кислой гидроксильной группы



согласно расчетам по методу МДПД и неэмпирическим расчетам в базе STO-3G недостает ~1,5 эВ энергии, образование карбеноподобного переходного состояния может существенно облегчаться при взаимодействии со второй молекулой метанола, подобно тому, как взаимодействие со второй молекулой воды или спирта благоприятствует переносу протона и образованию ионных пар в гомогенных системах. Затем такое переходное состояние превращается в поверхностную этоксильную группу и адсорбированную молекулу воды:



Этоксильный фрагмент может алкилироваться далее следующими молекулами метанола по аналогичному механизму, давая *изо*-пропоксильную или *трет*-бутоксильную структуру, или же распадаться с десорбцией этилена.

Этот механизм также является синхронным, поскольку отрыв протона от метоксильной группы происходит одновременно с образованием новой связи в молекуле воды, а разрыв связи C—O в молекуле метанола компенсируется образованием связи углерод—углерод в алкоксильном фрагменте. Он также имеет общие черты и с переносом протона сразу на две молекулы воды или спирта в гомогенных системах, с той лишь разницей, что добавочным источником энергии здесь является не теплота сольватации промежуточного протонированного состояния, а энергия, выделяющаяся в результате химической реакции алкилирования.

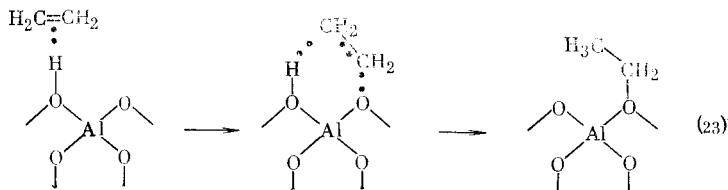
В работе [105] карбеноподобные свойства метоксильных групп на поверхности высококремнистых цеолитов были подтверждены экспериментально. Оказалось, что при взаимодействии предварительно метоксильрованной поверхности цеолитов ZSM-5 с бензолом, этаном и пропаном происходит встраивание в эти молекулы метилкарбеновых фрагментов, приводящее к образованию толуола, пропана и бутана.

#### д) Каталитические превращения олефинов

Для каталитических превращений олефинов в присутствии гетерогенных катализаторов кислотного типа характерны реакции перемещения двойной связи, скелетной изомеризации, полимеризации и крекинга.

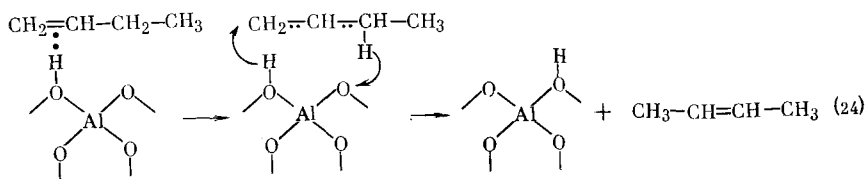
В качестве активных промежуточных структур всех этих реакций традиционно рассматриваются адсорбированные карбениевые ионы. В соответствии со сказанным выше правильнее говорить, однако, об образовании поверхностных алкоксильных фрагментов или сложных эфиров, карбениево-ионные свойства которых проявляются лишь в переходных состояниях с растянутыми или колебательно возбужденными C—O-связями.

При взаимодействии олефинов с кислыми гидроксильными группами сначала образуются комплексы с водородной связью. Затем происходит двухточечная адсорбция олефина, который, образно выражаясь, «сползает» на соседний основной центр, превращаясь в поверхностный алкоксил:



Обратный процесс ведет к десорбции олефинов. Обратимостью реакции (23) объясняется также перемещение в них двойной связи и дейтерообмен.

Такой стадийный (но концертный в отношении элементарного акта переноса протона) механизм не исключает, однако, возможности перемещения двойной связи и по синхронному механизму без образования устойчивых промежуточных протонированных состояний [62]:

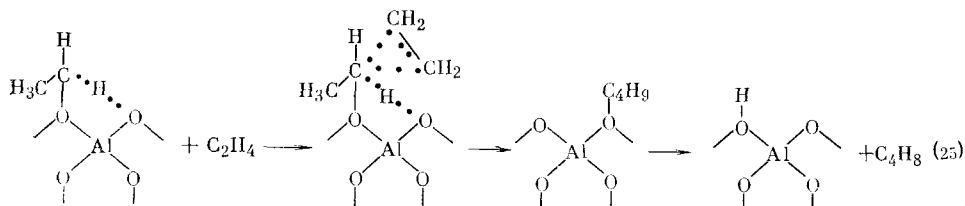


Концертный механизм изомеризации олефинов более вероятен для реакций с участием умеренно кислых гидроксильных групп, в то время как стадийная схема предпочтительнее в случае сильно кислых брэнстедовских центров.

Обсудим теперь механизм олигомеризации олефинов. Общепринято, что эта реакция идет с участием адсорбированных карбениевых ионов, которые легко образуются из разветвленных олефинов, но не из этилена [34]. С нашей точки зрения, это утверждение следует понимать в том смысле, что легкость образования карбениево-ионных переходных состояний из ковалентных алкоксильных структур увеличивается с ростом их разветвленности.

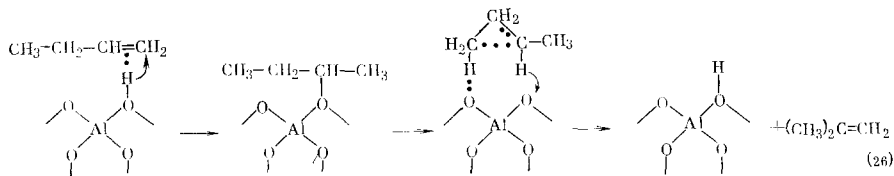
В [106] эта тенденция была прослежена с помощью квантовохимических расчетов для адсорбированных на поверхности высококремнистых цеолитов метильных, этильных и изопропильных фрагментов. Оказалось, что хотя их положительные заряды практически одинаковы, тенденция к гетеролитической диссоциации уменьшается при переходе от изопропильного заместителя к этильному. Поэтому характерный для олигомеризации высших олефинов карбениево-ионный механизм в случае этилена не эффективен.

Если, с другой стороны, учесть по аналогии с уже обсуждавшейся выше схемой (21), что отщепление от этильных фрагментов  $\alpha$ -протонов придает им свойства адсорбированных этилкарбенов, то можно предположить, что олигомеризация этилена в некоторых случаях может также протекать по «карбенному» механизму [107, 108]:



Переходное состояние напоминает здесь циклопропан или его производные. Источником же добавочной энергии, компенсирующей невыгодность образования карбеноподобного активированного комплекса, так же как и в рассмотренных выше превращениях метанола, является химическая реакция, только на этот раз не алкилирования, а олигомеризации. Обратная реакция приводит к крекингу олефинов.

Возможно, что через аналогичное «циклопропановое» переходное состояние, образующееся при отщеплении от поверхностных алкокси-групп  $\gamma$ -протонов, протекает и скелетная изомеризация олефинов:



Таким образом, общепринятый механизм карбениево-ионных превращений олефинов в условиях кислотного гетерогенного катализа целесообразно дополнить еще двумя новыми элементарными реакциями, учитывающими двойственную карбениево-ионную и илидную природу обра-

зующихся из ковалентных алкоксильных структур переходных состояний:

1) отщепление протона от  $\alpha$ -атома углерода, приводящее к возможности протекания реакций алкилирования и олигомеризации по илидному механизму, являющемуся альтернативой карбениево-ионного.

2) отщепление протона от  $\gamma$ -атома углерода, приводящее к скелетной изомеризации и крекингу олефинов.

При этом, поскольку крекинг и скелетная изомеризация идут через одно и то же циклическое циклопропановое переходное состояние, эти реакции должны осуществляться в близких условиях и на одних и тех же активных центрах.

Выводы о составе продуктов соответствующих каталитических превращений, сделанные на основании развитых выше представлений, практически не отличаются от вытекающих из химии карбениевых ионов. Вместе с тем предлагаемые нами схемы гораздо реалистичнее обсуждающихся в литературе, так как они учитывают взаимодействие активных промежуточных частиц с поверхностью. Кроме того, они позволяют понять, каковы движущие силы и причины селективности или относительной легкости протекания тех или иных элементарных стадий гетерогенных кислотно-каталитических превращений.

#### IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные результаты показывают, что кроме часто обсуждающихся в литературе аналогий между гомогенным и гетерогенным кислотным катализом между этими видами каталитического действия имеются также и существенные различия. Главное из них — отсутствие эффектов сольватации при высокотемпературных каталитических превращениях углеводородов. Поэтому многие гетерогенные кислотно-каталитические реакции идут не через энергетически невыгодные в этих условиях ионные промежуточные соединения, а по синхронным механизмам, позволяющим избежать их образования. Таким образом, главным недостатком современных представлений о механизме гетерогенно-каталитических кислотных реакций является формальное описание этих механизмов в рамках единой стадийной ионной схемы. На самом деле, в зависимости от сродства реагирующих молекул к протону, а также от наличия или отсутствия эффектов сольватации, реализуется широкая гамма различных механизмов. Их диапазон простирается от гомогенного кислотного катализа в тонких жидких пленках, конденсированных на поверхности гетерогенных катализаторов, до синхронных реакций с участием кислотно-основных пар, где устойчивые промежуточные протонированные состояния не образуются.

Другим недостатком современных теоретических представлений в области гетерогенного кислотного катализа является отсутствие учета взаимодействия протонированных промежуточных структур с поверхностью катализатора. Вклад этого фактора в энергетику переноса протона является на самом деле очень существенным, а в ряде случаев даже определяющим. Поэтому при взаимодействии с брэнстедовскими кислотными центрами слабоосновных органических молекул в большинстве случаев образуются не квазисвободные карбениевые ионы, а ковалентные поверхностные промежуточные соединения. Свойства же карбениевых ионов проявляются в переходных состояниях, где связь углерод—основный кислород на поверхности катализатора частично разорвана (растянута или колебательно возбуждена).

Наконец, еще одной особенностью гетерогенного кислотного катализа является бифункциональная природа его активных центров, кислотная часть которых является донором протонов, а основная или стабилизирует промежуточные протонированные соединения, или же способствует отщеплению протона от переходных состояний в синхронных механизмах реакций. Депротонирование может придавать активированным комплексам также и черты адсорбированных карбенов или илидов. Учет

этого обстоятельства позволяет более естественно объяснить механизм реакций алкилирования, крекинга и скелетной изомеризации олефинов. Впрочем, все сказанное в равной мере относится и вообще к электрофильным реакциям в органической химии, где учет взаимодействия промежуточных протонированных структур с противоионами также является неперенным условием правильной интерпретации механизмов реакций. Обсуждение этих вопросов выходит, однако, за рамки настоящей статьи.

Развитые выше представления не следует рассматривать как критику концепции карбениевых и карбониевых ионов в гетерогенном кислотном катализе. Скорее они имеют своей целью ее углубление и модернизацию. Естественно, что многие из рассмотренных механизмов являются пока дискуссионными и требуют для своего подтверждения дальнейших квантовохимических расчетов для детальных кинетических и спектральных исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Brönsted J. N. // Z. Phys. Chem. 1922. V. 102. S. 169.
2. Brönsted J. N., Pederson K. J. // Ibid. 1924. V. 103. S. 185.
3. Horiuti J., Polanyi M. // Acta physicochim. USSR. 1935. V. 2. P. 505.
4. Bell R. P. // Proc. Roy. Soc. 1936. V. A154. P. 414.
5. Белл Р. Протон в химии. М.: Мир, 1977. 381 с.
6. Цундель Г. Гидратация и молекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972. 404.
7. Либрович Н. Б., Майоров В. Д., Савельев В. А. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 225. С. 1358.
8. Либрович Н. Б., Сакун В. П., Соколов Н. Д. // Водородная связь. М.: Наука, 1981. С. 174.
9. Hayd A., Weidemann E. G., Zundel G. J. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 86.
10. Либрович Н. Б., Сакун В. П., Соколов Н. Д. // Теор. и эксперим. химия. 1978. Т. 14. С. 435.
11. Сакун В. П. // Водородная связь. М.: Наука, 1981. С. 81.
12. Панков А. А., Боровков В. Ю., Казанский В. Б. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. С. 902.
13. Панков А. А., Боровков В. Ю., Казанский В. Б. // Журн. прикл. спектроскопии. 1982. Т. 37. С. 824.
14. Винник М. И., Либрович Н. Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. С. 2211.
15. Либрович Н. Б., Винник М. И. // Журн. прикл. химии. 1979. Т. 53. С. 2993.
16. Панков А. А., Боровков В. Ю., Казанский В. Б. // Хим. физика. 1985. Т. 4. С. 249.
17. Голубев Н. Г., Денисов Г. С., Шрейберг В. М. // Водородная связь. М.: Наука, 1981. С. 212.
18. Барри Ф. М., Тохадзе К. Г. // Там же. С. 156.
19. Полторак О. М. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. С. 1361.
20. Полторак О. М. // Вестн. МГУ. 1975. С. 378.
21. Rastogi P. P., Kristoff W., Zundel G. // Int. J. Biol., Macromol. 1981. V. 3. P. 540.
22. Merz H., Zundel G. // Biochem. Biophys. Res. Commun. 1981. V. 101. P. 540.
23. Kristoff W., Zundel G. // Biopolymers. 1982. V. 21. P. 25.
24. Bremer G. M. // Research. 1948. V. 1. P. 281.
25. Hansford R. C. // Ind. Eng. Chem. 1947. V. 39. P. 849.
26. Ciapetta F. G., Macuga S. J., Leum L. W. // Ibid. 1948. V. 40. P. 2091.
27. Thomas C. L. // Ibid. 1949. V. 41. P. 2564.
28. Greensfelder B. S., Voge H. H., Good G. M. // Ibid. 1949. V. 41. P. 2573.
29. Tamele M. W. // Disc. Faraday Soc. 1950. P. 270.
30. Benesi H. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 5490.
31. Voge H. H. // Catalysis/Ed. Emmet P. H. N. Y.: Reinhold Publ. 1958. V. 6. P. 407.
32. Venuto P. B., Lendis P. S. L. // Adv. Catal. N. Y.—L.: Acad. Press, 1968. V. 18. P. 259.
33. Poutsma M. L. // Zeolites/Ed. Rabo Y. A. ACS Monograph 171. Washington, 1976.
34. Jacobs P. A. Carbonitogenic Activity of Zeolites. Amsterdam—Oxford: Elsevier, 1977. V. 1.
35. Литтл П. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. 514 с.
36. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1979. 459 с.
37. Thomas G. M. // Proc. VIII Int. Congr. on Catalysis. Berlin: Dacheima Verlag Chemie, 1984. V. 1. P. 31.
38. Pfeifer H., Freude D., Hunger M. // Zeolites. 1985. V. 5. P. 277.
39. Tsyuganenko A. A., Filimonov V. N. // J. Molec. Struct. 1973. V. 19. P. 579.
40. Филимонов В. Н. // Спектроскопия фотопревращений в молекулах. Л.: Наука, 1977. С. 213.
41. Knozinger H., Ratnasamy P. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1978. V. 17. P. 31.
42. Jones L. N. // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. P. 217.
43. Казанский В. Б. // Кипетика и катализ. 1977. Т. 18. С. 1179.
44. Казанский В. Б. // Там же. 1980. Т. 21. С. 159.
45. Kazansky V. B. // Chem. Rev. (Sov. Sci. Rev.). 1979. V. 1. P. 69.
46. Kustov L. M., Boroikov V. Yu., Kazansky V. B. // J. Catal. 1981. V. 72. P. 149.



47. Алексеев А. А., Боровков В. Ю.//Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. С. 625.
48. Казанский В. Б., Кустов Л. М., Боровков В. Ю.//Известия по химии Болг. АН. 1983. Т. 16. С. 44.
49. Казанский В. Б.//Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1984. С. 40.
50. Paikshtis E. A., Karakchiev L. G., Kotzarenko N. S.//React. Kinet. Catal. Lett. 1978. V. 9. P. 265.
51. Паукишис Е. А., Каракчиев Л. П., Коцаренко Н. С.//Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 202.
52. Паукишис Е. А., Юрченко Э. Н.//Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 426.
53. Dunken H., Ligin V. I. Quantenchemie der Adsorption auf Festkörperflächen. Leipzig: VEB, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1979.
54. Mikheikin I. D., Abronin I. A., Zhidomirov G. M., Kazansky V. B.//J. Molec. Catal. 1977/78. V. 3. P. 435.
55. Пельменичиков А. Г., Михейкин И. Д., Жидомиров Г. М.//Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. С. 1427.
56. Chen Z., Weng Z., Hong R., Zang Y.//J. Catal. 1983. V. 79. P. 271.
57. Михейкин И. Д., Абронин И. А., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б.//Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. С. 1580.
58. Zhidomirov G. M., Kazansky V. B.//Advances in Catalysis. 1986. N. Y.: Acad. Press. 1986. V. 34. P. 131.
59. Алексеев А. А., Боровков В. Ю., Казанский В. Б.//Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. С. 625.
60. Borovkov V. Yu., Alexeev A. A., Kazansky V. B.//J. Catal. 1983. V. 80. P. 462.
61. Михейкин И. Д., Лумпов А. И., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б.//Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. С. 1053.
62. Kustov L. M., Borovkov V. Yu., Kazansky V. B.//Zeolites. 1983. V. 3. P. 77.
63. Казанский В. Б.//Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. С. 1334.
64. Kazansky V. B.//Structure and Reactivity Modified Zeolites. Amsterdam: Elsevier, 1984. P. 61.
65. Бетел Д., Голд В.//Карбониевые ионы. М.: Мир, 1970. 272 с.
66. Kalinovski H. A., Berger S., Braun S. <sup>13</sup>C-NMR Spectroscopy. Stuttgart — N. Y.: G. Thilone Verlag, 1985.
67. Сенченя И. Н., Чувылкин Н. Д., Казанский В. Б.//Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. С. 1073.
68. Сенченя И. Н., Михейкин И. Д., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б.//Там же. 1981. Т. 22. С. 1174.
69. Чувылкин Н. Д., Корсунов В. А., Казанский В. Б.//Там же. 1986. Т. 27. С. 1323.
70. Ола Г. А.//Успехи химии. 1975. Т. 44. С. 793.
71. Казанский В. Б., Грицков А. М., Андреев В. М.//Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. С. 136.
72. Kazansky V. B., Gritzkov A. M., Andreev V. M., Zhidomirov G. M.//J. Molec. Catal. 1978. V. 3. P. 135.
73. Казанский В. Б.//Известия по химии Болг. АН. 1980. Т. 13. С. 19.
74. Казанский В. Б.//Хим. физика. 1982. Т. 1. С. 318.
75. Казанский В. Б.//Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1982. С. 7.
76. Коттон Ф., Уилкинсон Дж.//Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Ч. 2. С. 445.
77. Кустов Л. М., Боровков В. Ю., Казанский В. Б.//Хим. физика. 1982. С. 1632.
78. Liengte B. V., Hall V. K.//Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. P. 3229.
79. Кустов Л. М., Жолобенко В. Л., Казанский В. Б.//Тез. докл. III. Всесоюз. конф. «Применение цеолитов в катализе». М.: Наука, 1985. С. 122.
80. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник/Под ред. Кондратьева В. Н. М.: Наука, 1974.
81. Сыркин Я. К.//Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1959. С. 238.
82. Сыркин Я. К.//Там же. 1959. С. 389.
83. Сыркин Я. К.//Там же. 1959. С. 401.
84. Сыркин Я. К.//Там же. 1959. С. 600.
85. Моисеев И. И., Сыркин Я. К.//Докл. АН СССР. 1957. Т. 115. С. 541.
86. Сыркин Я. К., Моисеев И. И.//Успехи химии. 1958. Т. 27. С. 717.
87. Боресков Г. К.//Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. С. 7.
88. Александров И. В.//Теорет. и эксперим. химия. 1976. Т. 12. С. 299.
89. Чирков Н. М., Винник М. И., Энгелс С. Г., Цветкова В. И.//Проблемы кинетики и катализа. М.: Изд. АН СССР, 1955. С. 496.
90. Сенченя И. Н., Михейкин И. Д., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б.//Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. С. 785.
91. Сенченя И. Н., Михейкин И. Д., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б.//Там же. 1982. Т. 23. С. 591.
92. Сенченя И. Н., Михейкин И. Д., Лумпов А. И. и др.//Там же. 1979. Т. 20. С. 495.
93. Yates D. J., Lucchesi P. J.//J. Chem. Phys. 1961. V. 65. P. 243.
94. Lucchesi P. J., Cartner J. L., Yates D. J.//Ibid. 1962. V. 66. P. 1451.
95. Haag W., Dessau M. R.//Proc. VIII Int. Congr. on Catalysis. W. Berlin: Dechema Verlag Chemie, 1984. V. 2. P. 305.
96. Никитина Е. А., Михеев К. Д.//Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. М., 1986. Ч. 1. С. 225.
97. Chang C. D.//Catal. Rev. Sci. Eng. 1983. V. 25. P. 1.

98. Миначев Х. М., Кондратьев Д. А.//Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 1921.
99. Desaije P., Vedrine J. C., Bolis V., Deronane E. G.//J. Catal. 1980. V. 63. P. 331.
100. Swabb F. A., Gates B. C.//Ind. Eng. Chem. Fundam. 1972. V. 11. P. 1153.
101. Salvador P., Klaning W.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1977. P. 1153.
102. Drenth W., Andriessen W. T. M., Van Duijneveldt F. B.//J. Molec. Catal. 1983. V. 21. P. 291.
103. Казанский В. Б., Чувылкин Н. Д., Сенченя И. Н.//Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 1276.
104. Казанский В. Б.//Там же. 1987. Т. 28. С. 47.
105. Новакова J., Kubelkova L., Delijek Z.//J. Molec. Catal. 1988. V. 47. P. 115.
106. Сенченя И. Н., Казанский В. Б.//Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 516.
107. Казанский В. Б.//Там же. 1987. Т. 28. С. 337.
108. Kazansky V. B.//React. Kinet. Katal. Lett. 1987. V. 35. P. 237.

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