

## ФІЗИЧНА ХІМІЯ

С. А. Циганков, В. В. Суховєєв, Г. О. Ковтун  
Ніжинський державний університет ім. Миколи Гоголя

УДК 547.113: 541.128

## КЛАСТЕРИ МЕТАЛІВ У КАТАЛІЗІ ГОМОГЕННИХ РЕАКЦІЙ

*Загальні уявлення про кластери металів.* Термін „кластер металу” походить від англійського слова „cluster” – рій, пучок, скупчення, група, гроно (Ф.А.Коттон, 1966 р.). Хімічні сполуки, що мають ядро з атомів металу (зі зв'язками М–М), оточене лігандами L, є молекулярними кластерами металів [1-3]. Якщо кластерне ядро  $M_n$  знаходиться у матриці полімеру, цеоліту, металу тощо, то такі речовини називають кластерними матеріалами. Якщо ж кластерне ядро не оточене лігандами, то такі речовини є безлігандними кластерами металів (ультрадисперсні частки, колоїди металів) [2].

Аналіз тенденції розвитку цієї галузі досліджень дозволив автору [4] зробити висновок: для кожного елемента Періодичної системи елементів Д.І.Менделєєва можуть бути одержані сполуки, що містять ядро у вигляді ланцюгів, циклів або каркасів поліедрів, утворених даним елементом.

Найбільш характерними кластерними структурами є: галогеніди, оксиди, сульфідні та карбонільні перехідних металів, а також сполуки, де лігандами є похідні фосфіну  $PR_3$ , карбоксилатні аніони  $[O_2CR]$ , нітрозильна група NO, циклопентадієніл  $C_5H_5$  тощо. Кластери існують як квазіізовані фрагменти у молекулярних кристалах (наприклад,  $[Os_6(CO)_{17}]$ ,  $[Mo_2(CH_3COO)_4]$ ), або структурні фрагменти, з'єднані один з іншим містковими лігандами, багатоатомні вузли у квазііонних кристалах та вільні кластерні молекули (наприклад,  $Mn_2(CO)_{10}$ ,  $Re_3Cl_9$ ). Стереохімія кластерів металів дуже різноманітна і часто центральний атом М має високе координаційне число [4].

Кластери металів виникають у формально низьковалентних сполуках d-елементів за умови, що тільки частина валентних електронів кожного атому металу зайнята у зв'язках з лігандами, інші ж валентні електрони утворюють зв'язки метал–метал. Наприклад, у кластерному хлориді  $Mo_6Cl_{12}$  з 36 валентних електронів 6 атомів молібдену (Mo тут формально двохвалентний) тільки 12 беруть участь в утворенні зв'язків з атомами хлору, а 24 електрони утворюють 12 двоцентрових двоелектронних зв'язків метал–метал в октаедричному кластері  $Mo_6$  [4].

Кластери металів утворюються в сполуках перехідних металів, що мають високі енергії атомізації. Це пояснює те, що кластери більш характерні для 4d- і 5d- елементів, що розміщені в середній частині декад: Nb, Ta, Mo, W, Te, Re, Ru, Os, Rh, Ir, а не для 3d-елементів [4–6].

На сьогодні відома значна кількість кластерних сполук металів. Утворення їх залежить від термодинамічних та кінетичних факторів. При аналізі накопичених експериментальних даних виявлені деякі закономірності в здатності елементів до утворення кластерів металу [4, 5]:

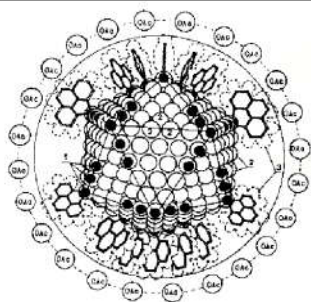
1) ця здатність збільшується у підгрупі зверху донизу. В цьому ж напрямку збільшується міцність зв'язку метал–метал;

2) стійкість ланцюгів з атомів d-металу підвищується зі збільшенням атомної маси металу (на відміну від p-елементів, у яких спостерігається зворотна залежність);

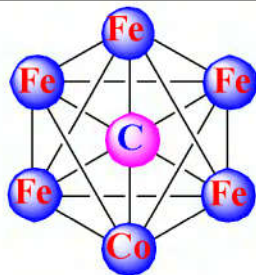
3) довгі металоланцюги утворюються при визначеному чергуванні в них атомів d- і p-елементів.

Структура кластерів металів змінюється залежно від числа атомів перехідного металу в каркасі. При збільшенні розміру кластера його структура стає подібною до ґратки металу. Розмір каркаса з 6–8 атомів металу дозволяє розміститися усередині нього легким атомам або атомам інших металів. Великі кластери не мають вакантних порожнин, атоми металу упаковані в них як у ґратках металу. Крім того, зі збільшенням розмірів кластера утворюється більше зв'язків метал–метал, а ліганди дестабілізують такий багатоядерний комплекс. У випадку кластерів не існує поняття про координаційне число кожного атома металу окремо, але має значення загальна координація лігандів навколо металевого скелету [4].

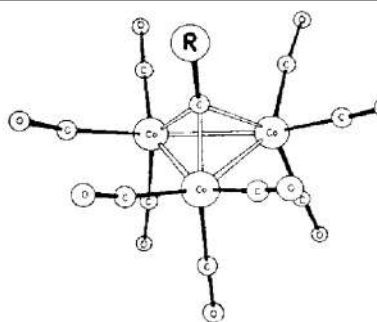
В останні десятиліття найбільшу увагу привертають кластери металів, що містять десятки і сотні атомів металу, оскільки за своїми властивостями вони займають проміжну позицію між окремими атомами металу і цілісними металами [4, 7]. Скелет великих металокластерів побудований за принципом, який характерний для цілісних металів (кубічне або гексагональне упакування атомів). При цьому кожен атом металу оточений ікосаедром з 12 атомів (рис.1) [8].



$561 \text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$



$[\text{Fe}_5\text{Co}(\mu^5\text{BH} - \text{C})(\text{CO})_{16}]$



$\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-R})(\text{CO})_9$

У роботі [9] з'ясовано, що при подальшому симетричному нарощуванні ядра кожна нова (n-на) оболонка кластера буде складатися з  $10 \cdot n + 2$  атомів. Дана концепція корелює як з моделлю колоїдних частинок, так і з припущенням П. Чіні [10], згідно якого металевий скелет великих кластерів будується подібно малим кристалам металів. Завдяки цьому утворюються поліедри, будова яких близька до типових структур металів. Загальним результатом робіт [11–15] стало підтвердження існування майже завершеного ряду кластерів, структура яких підкоряється припущенню П. Чіні [10]:

- 13-атомні (одношарові) кластери з металоядрами зі структурою ікосаедру та антикубоктаедру;
- 55-атомні (двошарові) кластери з кубоктаєдровим металоядром;
- 309-атомний (чотирьохшаровий) кластер з кубоктаєдровим ядром [15].
- 561-атомні (п'ятишарові) кластери з кубоктаєдровим металоядром.
- 923-атомні (шестишарові) до 2057-атомів (восьмишарові) Pd-phen кластери.

Окрім нарощування зовнішніх оболонок, великі кластери можуть також утворюватися шляхом формування конгломератів малих кластерів [16–18], а саме, об'єднанням поліедрів. Із збільшенням величини ядра кластери поступово можуть набувати властивостей компактного металу [19, 20].

Структура металевого ядра деяких великих кластерів, в основному, відображає упакування металокристалів [20, 21]. Відстані у зв'язках М–М деяких кластерів близько узгоджуються з тими, що характерні для металів [21].

Поступове набування ознак металу ядрами малих кластерів може бути охарактеризоване їх магнітними властивостями. Автори [22] роблять висновок, що безлігандні кластери  $\text{Ni}_n$ , які містять лише десятки атомів, виявляють деякі властивості компактного металу. Гігантські кластери  $\text{Pd}_{561}$  мають магнітну сприйнятливості близьку до тієї, що характерна для компактного Pd. Електропровідність теж може бути критерієм набування великими кластерами властивостей металу [22].

У ряді робіт [23–27] було доведено, що розміри кластерних частинок корелюють з виявом каталітичних властивостей, характерних для металевих гетерогенних каталізаторів.

Таблиця 1

Реакції, що каталізуються кластерами перехідних металів [2]

Тип реакції	Склад металоядра кластеру металу $M_n$
Ацетоксилування етилену, пропілену, толуену	$\text{Pd}_{561}$
Окиснення спиртів молекулярним киснем	$\text{Pd}_{561}$
Дегідратація спиртів	$\text{Pd}_8\text{Mo}_4$
Гідрування ненасичених сполук	$\text{Rh}_2, \text{Rh}_6, \text{Ru}_3, \text{Rt}_2, \text{Co}, \text{Pt}_5, \text{Fe}_4, \text{Os}_2, \text{Os}_3,$
Гідрування функціональних груп органічних сполук	$\text{Co}_3, \text{Ru}_3, \text{Rh}_6, \text{Ru}_4$
Активация Н–Н–зв'язків	$\text{RtAu}_x$
Активация С–С–зв'язків	$\text{Rh}_{12}$
Ізомеризация олефінів	$\text{Ru}_3, \text{Ru}_4, \text{Co}_2\text{Pt}_2, \text{Co}_3, \text{Fe}_3$
Олігомеризация дієнів	$\text{CoPt}, \text{Pd}_2\text{Mo}_2, \text{Pt}_2\text{W}_2, \text{Pt}_5, \text{Co}_3, \text{Pd}_4$
Гідрування і активация СО	$\text{Ru}_3, \text{Ru}_4, \text{Ru}_6, \text{Os}_3, \text{Rh}_6$
Карбонілювання метанолу	$\text{FeCo}_3$
нітросполук	$\text{Rh}_4, \text{Ru}_3$
похідних ацетилену	$\text{Rh}_6$
Гідроформілювання олефінів	$\text{Co}_2, \text{Co}_4, \text{Co}_3, \text{Co}_2\text{Fe}, \text{Co}_2\text{Fe}_2, \text{Rh}_4, \text{Ru}_3$

Ліганди у кластерах металів. У хімії кластерних сполук звичайна для координаційної і металоорганічної хімії класифікація лігандів за числом локалізованих електронів і за числом займаних

координаційних місць (дентатністю) зберігає своє значення [28], але з'являється ряд нових аспектів. Так, ліганди у кластерних сполуках можуть мати координацію вершинну, реберну ( $\mu$ ), граневу ( $\mu_3$ ,  $\mu_4$ ) або внутрішньо-порожнинну  $p^{BH}$ , де  $p$  – число вершин, з якими зв'язаний внутрішній атом або атоми; для складних багатоатомних лігандів можливе одночасне існування декількох типів координації [4].

*Гомогенний катализ кластерами металів.* До основних відомих хімічних реакцій, що каталізуються кластерами металів, належать [2]: ацетоксилювання етилену, пропілену, толуолу, окиснення спиртів у м'яких умовах, гідрування олефінів та функціональних груп органічних сполук, активація Н–Н і С–С–зв'язків, ізомеризація олефінів, олігомеризація дієнів тощо [2, 7] (табл. 1).

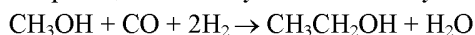
Розглянемо основні відомі гомогенні реакції, що каталізовані кластерами металів.

*Гідрування олефінів та алкінів.* Кластери забезпечують низьку енергію активації реакцій гідрування, що зумовлює високу селективність процесу [29, 30]. Так, у роботі [31] розглянуто кластерний катализ реакції Фішера-Тропша, а у [32-36] описане гідрування олефінів іншими кластерами металів. Ряд карбонільних та фосфінових кластерів платини, рутенію і феруму використовувався для каталізу гідрування алкенів, алкінів, алкадієнів [37-41]. Змішані кластери Pt–M (M = Co, Fe, Mo) досліджувалися як катализатори гідрування олефінів, діолефінів і алкінів [42].

*Гідрування функціональних груп.* У роботі [29] узагальнено дослідження за участі в реакційному середовищі карбонільних кластерів металів при каталізі синтезу етиленгліколю з CO і H<sub>2</sub> у присутності Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> в жорстких умовах. Карбонільні кластери рутенію є також катализаторами гідрування  $\alpha, \beta$ -ненасичених альдегідів (2-пропанол – донор гідрогену) [43, 44]. Ці кластери мають незвичайну селективність, переважно спрямовану на альдегідну групу. Подібні результати були одержані як для кластерів Ru, так і для кластерів Os. Кластер рутенію [H<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>] каталізує гідрування кетофункціональної групи ацетооцтових амідів та естерів і диспропорціонування циклогекс-2-ен-1-ону. У цьому випадку присутність карбонільного кластеру рутенію спостерігалась безпосередньо під час реакції і останній був виділений після її закінчення [45–46].

*Гідрування та активація карбон (II) оксиду.* Активація CO кластерами перехідних металів описана в цілому ряді робіт [47, 48] і стосується як реакції Фішера-Тропша [31], так і гідроформілювання.

Карбонільні кластери каталізують реакцію гомологування метанолу:

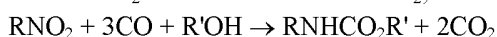
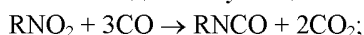


Поряд з цим вони каталізують і карбонілювання метанолу з утворенням оцтової кислоти, метилацетату та диметилового етеру. Активно каталізують реакції карбонілювання кластери [FeCo<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] і [FeCo<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>PPh<sub>3</sub>] [49].

Найвища селективність за етанолом досягалась для Ru–Co кластера, тоді як загальна конверсія була вищою для Pd–Co кластера. Іншим кластером, який каталізує перетворення синтез-газу до метанолу, є [PtPPh<sub>3</sub>(OAc)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [50].

Карбонільні металомономери і димери каталізують утворення алкілформіатів з CO і спирту [49].

Карбонілювання нітросполук важливе як метод синтезу ізоціанатів і карбаматів [51].



Так, у присутності кластерів [MR<sub>4</sub>(CO)<sub>15</sub>]<sup>2-</sup> (M = Fe, Ru і Os) при використанні метанолу з високою селективністю проходить карбонілювання нітробензену з утворенням метилфенілкарбаматів [51].

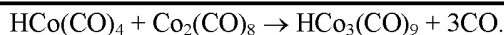
*Гідроформілювання.* У синтезі хіральних продуктів використовуються відповідні кластери кобальту ( $\mu_3$ -CCH<sub>3</sub>)Co<sub>3</sub>(CO)<sub>7</sub>(dppm). Цей кластер був використаний для гідроформілювання стирену [52].

Змішані кластери Co<sub>x</sub>Me<sub>y</sub> (Me = Ni, Mo, Fe) також використані для каталізу реакції гідроформілювання [53]. Змішаний Co–Fe кластер Re<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>(CO)<sub>11</sub>( $\mu_4$ -PPh)<sub>2</sub> каталізує гідроформілювання 1-пентену [54].

*Активація зв'язків Н–Н і С–Н.* Активація зв'язків Н–Н і С–Н є ключовою стадією для багатьох каталітичних реакцій. Так, кластери родію Rh<sub>12</sub>(CO)<sub>12</sub> і Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> під тиском CO каталізують приєднання С–Н зв'язку бензолу до ненасичених субстратів. Останні містять дифенілкетен, ізоціанати, ацетилени і олефіни [20]. Дейтерообмін між H<sub>2</sub> і D<sub>2</sub> каталізується кількома змішаними кластерами платини і аурому, які містять [Pt(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> і [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Pt(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>). Утворення HD з H<sub>2</sub> і D<sub>2</sub>, мабуть, передбачає формування інтермедіату, металоядро якого подібне до PtAu<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>)(D<sub>2</sub>) [55].

*Ізомеризація.* У роботі [56] підтверджується ізомеризація олефінів кластерами металів. Наприклад, кластер H<sub>4</sub>Ru<sub>4</sub>CO<sub>12</sub> каталізує гідрування і ізомеризацію 1-пентену. Однак підвищена активність спостерігається, якщо до кластерної основи входить аурум. Змішаний Ni–Ru кластер, CpNiRu<sub>3</sub>( $\mu$ -H)<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>, каталізує гідрування і ізомеризацію подвійних зв'язків.

Кластери феруму, наприклад, Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>( $\mu$ -CO)( $\mu_3$ -PPR) (R = iPr, PNEt<sub>3</sub>) також каталізують ізомеризацію стільбену [57]. Деяким кластерам в ході каталізу властива рівновага між кластерами і мононуклеарними частками [36], яка, наприклад, для кластеру HCo<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub> описується рівнянням [58]:



*Олігомеризація.* Карбонільні кластери Co-Pt застосовані для каталізу циклоолігомеризації 1,3-бутадієну. Кластери  $\text{Pd}_2\text{Mo}_2\text{Cr}_2(\mu_3\text{-CO})_2(\mu_2\text{-CO})_4(\text{PPh}_3)_2$  і  $\text{Pt}_2\text{W}_2\text{Cr}_2(\mu_3\text{-CO})_2(\mu_2\text{-CO})_4(\text{PPh}_3)_2$  каталізують утворення низькомолекулярних полімерів 1,3-бутадієну. Паралельно утворюється суміш 4-вінілциклогексану, 1,5-циклооктадієну і циклодекатрієну. Кластер  $\text{Pt}_5(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_4$  каталізує олігомеризацію 1,3-бутадієну з утворенням лише полімерного продукту [59].

Надійним доказом кластерного каталізу  $\text{Co}_3(\text{H})(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_6$  є реакція циклотримеризації фенілетину. Жодна з відомих мононуклеарних сполук не каталізує цю реакцію [20].

Тример ніколу, мабуть, залишається стабільним у реакції олігомеризації етилену [60]. Полімеризація дієну каталізується стабілізованими кластерами лужних металів [61]. Ацетилен полімеризується на Pd тетрамері [62], а етилен олігомеризується на  $\text{Cr}_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ .

*Кластери металів у каталізі обриву ланцюгів окиснення органічних сполук.* У роботах [63–66] виявлено каталіз обриву ланцюгів окиснення кластерами металів: безлігандними, малими (гомоланцюговими, циклічними, каркасними) та гігантськими, що веде до тривалого гальмування процесів окиснення органічних сполук і матеріалів на їх основі (нафтопродуктів, ліпідів тощо).

На основі експериментальних даних запропоновані перші механізми кластерного каталізу у порівнянні з раніше дослідженими моноядерними комплексами металів [67, 68].

Так у роботах [63–66, 68] описано приклади каталізу обриву ланцюгів окиснення органічних сполук безлігандними кластерами металів. Показано, що ультрадисперсні частки Pd, Mo, W, Nb і Ni (діаметр часточок,  $230 \pm 60 \text{ \AA}$ , метод електронографії), здатні тривалий час інгібувати окиснення вуглеводнів, спиртів, аліфатичних амінів. На прикладі ініційованого окиснення етилбензену показано вплив концентрації металу на його інгібуючу здатність [69, 70]. Брутто-стехіометричні коефіцієнти обриву ланцюгів окиснення етилбензену  $f$  наведені в табл. 2. Відповідно до неї, параметр  $f \gg 1$ , тобто, безлігандні кластери металів є гетерогенними каталізаторами обриву ланцюгів окиснення етилбензену та інших органічних сполук [63–66, 68].

Таблиця 2

**Брутто-стехіометричні коефіцієнти обриву ланцюгів окиснення етилбензолу  $f$  ультрадисперсними частками металів  $M_n$  при  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  [70]**

$M_n$	Mo	W	Pd	Ni
$f$	>100	$210 \pm 30$	$80 \pm 20$	>250

У роботах [63–66], при дослідженні ініційованого окиснення індивідуальних органічних сполук молекулярним киснем виявлено каталітичний обрив ланцюгів кластерами перехідних металів  $M_nL_x$ , що веде до тривалого гальмування окиснення, де  $M_nL_x$  знаходиться у вигляді дисперсії або в розчиненому стані. Величини брутто-стехіометричних коефіцієнтів  $f$  узагальнені в табл. 3 [69].

Таблиця 3

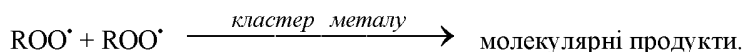
**Брутто-стехіометричні коефіцієнти обриву ланцюгів окиснення циклогексиламіну  $f$  при  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  та  $W_i = 7.5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/(л} \cdot \text{с)}$  [70]**

Сполука металокаркасу [ $M_n$ ]	Формула кластера $M_nL_x$	$f$
$\text{Fe}_3$	$\text{Fe}_3(\text{PhC}=\text{CPh})_2(\text{CO})_8$	$65 \pm 8$
$\text{Fe}_3$	$\text{Fe}_3(\mu\text{-NC}_6\text{H}_5)_2(\text{CO})_9$	$82 \pm 10$
$\text{Fe}_4$	$\text{Fe}_4(\text{CO})_4(\mu_4\text{-NC}_2\text{H}_5)(\mu_4\text{-ONC}_2\text{H}_5)$	> 100
$\text{Fe}_4$	$[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})(\text{SC}_6\text{H}_5)_4]^-$	> 20
$\text{Cu}_4$	$\text{Cu}_4[\mu_3\text{-S(S)P(OC}_3\text{H}_7\text{-}i\text{so})_2]_4$	$380 \pm 10$
$\text{Co}_4$	$\text{Co}_4(\text{acac})_4(\text{CH}_3\text{OH})_4[\mu\text{-(OCH}_3)_4]$	$\approx 300$
$\text{Fe}_5$	$[\text{Fe}_5(\mu_8^{\text{BH}}\text{-C})(\text{CO})_{15}]^{2-}$	$85 \pm 7$
$\text{Fe}_5\text{Co}$	$[\text{Fe}_5\text{Co}(\mu^{\text{BH}}\text{-C})(\text{CO})_{16}]^{2-}$	$14 \pm 4$
$\text{Fe}_6$	$[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$	> 10
$\text{Co}_6$	$\text{Co}_6(\mu^{\text{BH}}\text{-C})(\text{CO})_{12}(\mu\text{-S})_2$	> 40
$\text{Co}_6$	$[\text{Co}_6(\mu^{\text{BH}}\text{-N})(\text{CO})_{15}]^-$	> 100
$\text{Co}_8$	$[\text{Co}_8(\mu^{\text{BH}}\text{-C})(\text{CO})_{18}]^-$	> 100
$\text{Sn}_9$	$\text{JSn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-}[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_7\text{-(C}_6\text{H}_5)_2\text{SnJ}$	$60 \pm 8$
$\text{Pd}_{561}$	$\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}\text{O}_{60}(\text{PF}_6)_{60}$	> 40
$\text{Pd}_{561}$	$\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$	> 30

Відповідно до табл. 3, параметр  $f \gg 2$ , тому досліджувані кластери  $M_nL_x$  є характерними каталізаторами обриву ланцюгів окиснення, забезпечуючи досить високі значення параметрів  $f$ .

## ФІЗИЧНА ХІМІЯ

У роботах відділу гомогенного каталізу та присадок до нафтопродуктів ІБОНХ НАН України виявлено неординарне явище у хімії кластерів металів (2001 р.) – каталіз обриву ланцюгів окиснення органічних сполук кластерами металів (безлігандними, молекулярними) [70-90]:



Реалізація цього явища дозволяє тривалий час гальмувати небажані процеси окиснення індивідуальних органічних сполук та матеріалів на їх основі (нафтопродуктів). Ці результати важливі, як для вирішення проблеми стабілізації окиснення органічних матеріалів, так і для вирішення задач управління глибиною та селективністю перебігу окиснення органічних сполук, а також розширюють уявлення про новий напрямок сучасної хімії – хімії кластерів металів. Таким чином, актуальна для неорганічної та координаційної хімії проблема реакційної здатності кластерів металів стала набувати актуального значення для розвитку досліджень сучасної нафтохімії при створенні нових стабілізаторів окиснення органічних сполук.

Подальшими дослідженнями [71-90] встановлена залежність каталітичної активності кластерів металів у реакціях обриву ланцюгів окиснення органічних сполук від електронної природи (табл. 4) та стеричних властивостей замісника X у ліганді (табл. 5) металокластеру.

**Таблиця 4**

**Вплив електронних властивостей замісника X у ліганді на реакційну здатність кластерів металів**

X	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> - <i>p</i>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> O- <i>p</i>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> - <i>p</i>
$k \cdot 10^4$ л/моль · с	4.0 ± 0.5	7.0 ± 0.4	5.1 ± 0.5	1.6 ± 0.2

**Таблиця 5**

**Вплив стеричних властивостей замісника X у ліганді на реакційну здатність кластерів металів**

X	H	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
$k \cdot 10^4$ л/моль · с	4.1 ± 0.3	6.0 ± 0.5	3.2 ± 0.5	0.8 ± 0.1
V <sub>X</sub> , A°	0	0.52	0.76	1.24

де, V<sub>X</sub> – стерична константа Чартона.

Таким чином, кластерний каталіз став на сьогодні одним із провідних і перспективних напрямків у каталізі хімічних реакцій. До основних хімічних реакцій, які каталізуються кластерами металів, належать: ацетоксилювання ненасичених вуглеводнів, окиснення спиртів молекулярним киснем, дегідратація спиртів у м'яких умовах, гідрування олефінів і функціональних груп органічних сполук, активація Н–Н– і С–Н– зв'язків, ізомеризація олефінів, олігомеризація дієнів тощо.

Кластерні каталізатори, завдяки наявності у складі їх ядра металів у незвичайних ступенях окиснення, прямих зв'язків метал–метал і неklasично координованих лігандів, виявляють нову та досить унікальну каталітичну властивість (специфічність, активність, селективність, стереоселективність), відмінну від мононуклеарних та металевих каталізаторів. Каталітична активність кластерів металів у реакціях обриву ланцюгів окиснення органічних сполук залежить як від електронної природи замісника X у ліганді, так і його стеричних властивостей.

Таким чином, узагальнені експериментальні результати засвідчують ефективність використання кластерів металів у каталізі гомогенних реакцій.

### РЕЗЮМЕ

Узагальнені відомі та представлені нові результати досліджень кластерів металів у каталізі гомогенних реакцій. Розглянуті основні емпіричні фактори, що визначають взаємозв'язок: будова – ефективність.

### РЕЗЮМЕ

Обобщены известные и изложены новые результаты исследований кластеров металлов в катализе гомогенных реакций. Рассмотрены основные эмпирические факторы, которые обуславливают взаимосвязь: строение – эффективность.

### SUMMARY

Well-known results are generalized and new results of research of clusters of metals in the catalysis of homogeneous reactions are described in the article. The basic empirical factors that determine interrelation: "structure – efficiency" are considered.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Cotton F. A. Metal atom compounds / F. A. Cotton // Quart. Rev. – 1966. – № 20. – P. 390–405.
2. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы / В. В. Гончарук, Г. Л. Камалов, Г. А. Ковтун [и др.]. – К.: Наукова думка, 2002. – 542 с.
3. Cotton F. A. Advanced Inorganic Chemistry: 4<sup>th</sup> edn./ F. A. Cotton, G. Wilkinson – New York: John Wiley, 1980. – P. 215.

4. Губин С. П. Химия кластеров. Основы классификации и строение / С. П. Губин. – М.: Наука, 1987.
5. Петров В. П. Кластеры и малые частицы / В. П. Петров. – М.: Наука, 1986. – 361 с.
6. Новоженев В. А. Введение в неорганическую химию: Учебное пособие / В. А. Новоженев. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2001. – с. 650.
7. Старчевський М. К. Кластери металів у каталізі перетворень органічних речовин / М. К. Старчевський. – Львів: НУ "Львівська політехніка", 2001. – 180 с.
8. Schmid G. Metal clusters and cluster metals / G. Schmid // Polyhedron. – 1988. – Vol. 7, № 22–23. – P. 2321–2329.
9. Au<sub>55</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub> – ein Goldcluster ungewöhnlicher Größe / G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese [et al.] // Chem.Ber. – 1981. – Vol. 114, № 11. – P. 3634–3642.
10. Chini P. Large metal carbonyl clusters (LMCC) / P. Chini // J. Organometal. Chem. – 1980. – Vol. 200, № 1. – P. 37–61.
11. Gold cluster containing bidentate phosphine ligands. Preparation and X-Ray structure investigation of [Au<sub>5</sub>(dppmH)<sub>3</sub>(dppm)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and [Au<sub>13</sub>(dppmH)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> / Van der Velden J. W. A., F. A. Vollenbrock, J. J. Bour [et al.] // Rec. Trav. Chim. – 1981. – Vol. 100, № 4. – P. 148–152.
12. Hexagonal Close Packing of Metal Atoms in the New Polynuclear Anions [Rh<sub>13</sub>(CO)<sub>24</sub>H<sub>5-n</sub>]<sup>n-</sup> (n = 2 or 3); X-Ray Structure of [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>[Rh<sub>13</sub>(CO)<sub>24</sub>H<sub>3</sub>] / V. G. Albano, A. Ceriotti, P. Chini [et al.] // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1975. – № 20. – P. 859, 860.
13. Atomic-resolution study of structural rearrangements in small platinum crystals / L. R. Wallenberg, J. –O. Bovin, A. K. Petford-Long [et al.] // Ultramicroscopy. – 1986. – Vol. 20, № 1–2. – P. 71–75.
14. Schmid G. Developments in Transition Metal Cluster Chemistry. The way to Large Clusters. "Structure and Bond" / G. Schmid. – Berlin: Springer, 1985. – Vol. 62.
15. Замещение ацидוליганда в гигантском кластере палладия / В. П. Загородников, М. Н. Варгафтик, Д. И. Кочубей [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. химическая. – 1989. – № 4. – С. 849.
16. Teo B. K. Magic numbers in atom and electron counting of supraclusters based on vertex-sharing icosahedra / B. K. Teo, H. Zhang // Inorg.Chem. – 1988. – Vol. 27, № 2. – P. 414–417.
17. Teo B. K. Cluster of clusters: A new series of high nuclearity Au–Ag clusters / B. K. Teo // Polyhedron. – 1988. – Vol. 7, № 22–23. – P. 2317–2320.
18. Teo B. K. Counting electrons and rationalizing structures of clusters and clusters of clusters / B. K. Teo, H. Zhang // Polyhedron. – 1990. – Vol. 9, № 15–16. – P. 1985–1999.
19. Schaefer H. F. The fuzzy interface between surface chemistry, heterogeneous catalysis, and organometallic chemistry / H. F. Schaefer // Acc. Chem. Res. – 1977. – Vol. 10, № 8. – P. 287–293.
20. Chini P. Synthesis of Large Anionic Carbonyl Cluster as Models for small metallic crystallites / P. Chini // Gazz. Chim. Ital. – 1979. – Vol. 109. – P. 225.
21. Gates B. C. Metal Clusters in Catalysis / B. C. Gates, L. Gucci. – Elsevier: Amsterdam, 1986. – P. 577.
22. A novel giant palladium cluster / M. N. Vargaftik, V. P. Zagorodnikov, I. P. Stolarov [et al.] // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1985. – № 14. – P. 937–938.
23. Gates B. C. Catalytic Chemistry / B. C. Gates. – New York: John Willey, 1992. – Chapter 2.
24. Sinfelt J. H. In Catalysis Science and Technology / I. R. Anderson, M. Boudart. – Eds.; New York: Springer, 1981. – Vol. 1–3. – P. 257.
25. Sinfelt J. H. Catalysis by alloys and bimetallic clusters / J. H. Sinfelt // Acc. Chem. Res. – 1977. – Vol. 10, № 1. – P. 15–20.
26. Sinfelt J. H. In Metal–Metal Bonds and Clusters in Chemistry and Catalysis / Fackler J.P., Ed. – New York: Plenum Press, 1990. – P. 103.
27. Nozoye H. Hydrogen Adsorption on N-Modified Ni (755) Surface. Evidence of a Molecular "Precursor" State / H. Nozoye // Chem. Lett. – 1986. – № 9. – P. 1429–1432.
28. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений / Ю. Н. Кукушкин. – М.: Высш. Школа, 1985. – 455 с.
29. Whyman R. Industrial aspects of cluster chemistry / R. Whyman // Phil. Trans.R. – London, 1982 – A308. – № 1501. – P. 131–140.
30. Minot C. A theoretical study of successive hydrogenations of small platinum clusters. Structure and energetics / C. Minot, B. Bigot, A. Harit // J. Am. Chem. Soc. – 1986. – Vol. 108, № 2. – P. 196–206.
31. Walther B. Metallclusterverbindungen – Chemie und Bedeutungj Homogene und heterogene Katalyse / B. Walther // Z. Chem. – 1989. – Vol. 29. – № 4. – P. 117–129.
32. Столяров И. П. Гідрування олефінів карбоніл-ацетатним тетрамером палладію / И. П. Столяров, Е. В. Евдокимова, Й. Й. Моисеев // Коорд. химия. – 1989. – Т. 15, № 11. – С. 1545–1550.
33. Metal cluster catalysis: III. Selective homogeneous hydrogenations catalyzed by [η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(μ<sub>3</sub>-CO)]<sub>4</sub> / C. U. Jr. Pittman, R. C. Ryan, J. O'Connor // J. Organomet. Chem. – 1979. – Vol. 178, №2. – P. 43–49.
34. Doi Y. Metal cluster catalysis. Kinetics and mechanism of the catalytic hydrogenation of ethylene by the ruthenium cluster complex H<sub>4</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>. / Y. Doi, K. Koshizuka, T. Keii // Inorg. Chem. – 1982. – Vol. 21, № 7. – P. 2732–2736.
35. Fouda S. A. μ<sub>3</sub>-Oxo-triruthenium acetate cluster complexes as catalysts for olefin hydrogenation / S. A. Fouda, G. L. Rempel // Inorg. Chem. – 1979. – Vol. 18, № 1. – P. 1–8.
36. Evans J. Activation of a Ruthenium Cluster by a Gold Centre / J. Evans, G. Juingxing // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1985. – № 1. – P. 39, 40.
37. Castiglioni M. Phosphine-substituted and phosphido-bridged metal clusters in homogeneous catalysis: IV. Selective hydrogenation of diphenylacetylene and isomerization of *cis*-stilbene in the presence of Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12-n</sub>(PPh<sub>2</sub>H)<sub>n</sub> (n = 2, 3),

- HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>), HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>) and HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>7</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub> / M. Castiglioni, R. Giordano, E. Sappa // *Organomet. Chem.* – 1989. – Vol. 369, № 3. – P. 419–431.
38. Castiglioni M. Metal clusters in catalysis. The reactivity of alkyne- and vinylidene-substituted homo- and hetero-metallic clusters towards molecular hydrogen in homogeneous conditions / M. Castiglioni, R. Giordano, E. Sappa // *J. Organomet. Chem.* – 1983. – Vol. 258, № 2. – P. 217–234.
  39. Homogeneous catalysis on metal clusters. The isomerization and selective hydrogenation of dienes, alkenes, and alkynes in the presence of [(μ-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)NiOs<sub>3</sub>(μ-H)<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>] and [(μ-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)NiOs<sub>3</sub>(μ-H)<sub>3</sub>(CO)<sub>8</sub>L][L = PPh<sub>2</sub>H or P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-*o*)<sub>3</sub>]. Spectroscopic identification of the reaction intermediates and X-ray structure of [Os<sub>3</sub>(μ-H)(CO)<sub>9</sub>(MeCCHCMe)] / M. Castiglioni, R. Giordano, E. Sappa [et al.] // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1986. – № 1. – P. 23–30.
  40. Castiglioni M. Homogeneous catalytic hydrogenation and isomerization of linear and cyclic monoenes and dienes in the presence of the heterometallic cluster (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)NiRu<sub>3</sub>(μ-H)<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub> / M. Castiglioni, R. Giordano, E. Sappa // *J. Organomet. Chem.* – 1987. – Vol. 319, № 2. – P. 167–181.
  41. Synthesis, X-ray structure, and catalytic properties of a ruthenium cluster with a carbohydrate ligand / S. Bhaduri, N. Sapre, N. Khwaja [et al.] // *J. Organomet. Chem.* – 1992. – Vol. 426, № 1. – P. 12–15.
  42. Homogeneous catalysis with transition metal complexes. Part VII: Heteronuclear platinum clusters as hydrogenation catalysts of carbon-carbon multiple bonds / A. Fusi, R. Ugo, R. Psaro [et al.] // *J. Mol. Cat.* – 1982. – Vol. 16, № 2. – P. 217–230.
  43. Bhaduri S. Tetranuclear ruthenium cluster catalysed transfer hydrogenation of α,β-unsaturated aldehydes / S. Bhaduri, K. Sharma, D. Mukesh // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1992. – Vol. 1. – P. 77–81.
  44. Isolation and X-ray structure determination of Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O), a precatalyst for the transfer hydrogenation of cyclohex-1-en-2-one / A. Basu, S. Bhaduri, K. Sharma // *J. Organomet. Chem.* – 1987. – Vol. 328, №3. – P. 34–36.
  45. Schmidt G. F. Katalytische Hydrierung und Hydrokupplung von Acetessigsäureamiden und -estern mit dem Clusteranion [H<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>]<sup>-</sup> als Katalysator / G. F. Schmidt, J. Reiner, G. Süß-Fink // *J. Organomet. Chem.* – 1988. – Vol. 355, № 1–3. – P. 379–384.
  46. Studies on [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]-catalysed homogeneous transfer hydrogenation reactions; X-ray structure of [Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>(OPh)<sub>2</sub>] / S. Bhaduri, N. Sapre, K. Sharma [et al.] // *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* – 1990. – №4. – P. 1305–1311.
  47. Darensbourg D. J. Homogeneous catalysts for carbon dioxide/hydrogen activation. Alkyl formate production using anionic ruthenium carbonyl clusters as catalysts / D. J. Darensbourg, C. Ovalles, M. Pala // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – Vol. 105, № 18. – P. 5937–5939.
  48. Лапидус А. Л. Металлкарбонильные катализаторы синтеза органических соединений из СО и H<sub>2</sub> / А. Л. Лапидус, М. М. Савельев // *Усп. химии.* – 1988. – Т. 57, № 1. – С. 29–49.
  49. Lewis L. N. Chemical catalysis by colloids and clusters / L. N. Lewis // *Chem. Rev.* – 1993. – Vol. 93, № 8. – P. 2693–2730.
  50. Козицына Н. Д. Кластер [PtPPh<sub>3</sub>(OAc)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> в перетворенні синтез-газу до метанолу / Н. Д. Козицына, Й. Й. Моисеев // *Кинет. и катализ.* – 1991. – Т. 32, Вып. 4. – С. 985–989.
  51. [Rh(CO)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, [Rh<sub>5</sub>(CO)<sub>15</sub>]<sup>+</sup>, and bimetallic clusters as catalysts for the carbonylation of nitrobenzene to methyl phenylcarbamate / F. Ragaini, S. Cenini, A. Fumagalli [et al.] // *J. Organomet. Chem.* – 1992. – Vol. 428, № 3. – P. 401–408.
  52. Synthesis, catalytic activity, and attempt at the resolution of an homometallic chiral cobalt cluster, (μ<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>C)Co<sub>3</sub>(CO)<sub>7</sub>[μ-Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] / J. Collin, C. Jossart, G. Balavoine // *Organometallics.* – 1986. – Vol. 5, № 2. – P. 203–208.
  53. Richmond M. G. Metal cluster catalysis; hydroformylation using mixed-metal tetrahedrane clusters / M. G. Richmond, M. Absi-Halbi, C. U. Pittman C.U. Jr. // *J. Mol. Cat.* – 1984. – Vol. 22, №3. – P. 367–371.
  54. Richmond M. G. 1-pentene hydroformylation using the mixed-metal cluster Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>(Co)<sub>11</sub>(μ<sub>4</sub>-PPh)<sub>2</sub>: cylindrical internal reflectance evidence for cluster catalysis / M. G. Richmond // *J. Mol. Cat.* – 1989. – Vol. 54, № 2. – P. 199–204.
  55. Siedle A. R. Structure and stereochemical nonrigidity in the triarylphosphinepalladium bis(hexafluoroacetylacetonate), a new isomeric class of palladium bis(hexafluoroacetylacetonate) complexes / A. R. Siedle, R. A. Newmark, L. H. Pignolet // *J. Am. Chem. Soc.* – 1982. – Vol. 104, № 24. – P. 6584–6590.
  56. Mutterties F.L. *Chem. and Eng News.* – 1982. – Vol. 60, № 35. – P. 28–39, 41.
  57. Castiglioni M. Phosphorus-bridged metal clusters in homogeneous catalysis: V. Selective hydrogenation of diphenylacetylene and isomerization of *cis*-stilbene in the presence of μ<sub>3</sub>-phosphinidene-bridged iron and ruthenium clusters / M. Castiglioni, R. Giordano, E. Sappa // *J. Organomet. Chem.* – 1991. – Vol. 407, № 3. – P. 377–389.
  58. Fachinetti G. Die HCO<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub> – Katalysierte Olefin-Isomerisierung / G. Fachinetti, A. Stefani // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1982. – Vol. 94, №12. – P. 937, 938.
  59. The catalytic activity of low oxidation state platinum- and palladium-containing mixed-metal clusters / C. U. Pittman Jr., W. Honnick, M. Absi-Halabi [et al.] // *J. Mol. Cat.* – 1985. – Vol. 32, № 2. – P. 177–190.
  60. Beach D. L. Di-μ-carbonyl-tris(cyclopentadienyl)nickel as a Cluster Precursor to a Highly Active Ethylene Oligomerization Catalyst / D. L. Beach, T. P. Kobylinski // *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* – 1980. – 19. – P. 933, 934.
  61. Поляков Д. К., Балапова Н. Л., Новикова Е. В., Полякова Г. Р. // *Пробл. развития науки производ. матер.: Всесоюз. науч.-техн. конф.*, 1989. – С. 41.
  62. Jenke T. Kinetische Enantiomerendifferenzierung bei der katalytischen Hydrierung nicht funktionalisierter Terpenolefine mit chiral modifizierten Rutheniumclustern / T. Jenke, G. Süß-Fink // *J. Organomet. Chem.* – 1991. – Vol. 405, № 3. – P. 383–391.

63. Катализ обрыва цепей окисления органических соединений гигантским кластером палладия  $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$  / Г.А. Ковтун, Т. М. Каменева, М. Н. Варгафтик [и др.] // Катализ и нефтехимия. – 2001. – № 7. – С. 16, 17.
64. Ковтун Г. А. Катализ обрыва цепей окисления органических соединений кластерами металлов / Г. А. Ковтун, Г.Ф. Пустарнакова, Н.И. Плотникова // Катализ и нефтехимия. – 2001. – № 7. – С. 18–20.
65. Ковтун Г. А. Гигантский кластер палладия  $Pd_{561}Phen_{60}OAc_{180}$  в катализе обрыва цепей окисления / Г. А. Ковтун, Т. М. Каменева, М. Н. Варгафтик [и др.] // Доп. НАН України. – 2001. – № 8. – С. 133–137.
66. Ковтун Г. А. Катализ обрыва цепей окисления спиртов гигантским кластером палладия  $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$  / Г. А. Ковтун, Т. М. Каменева, М. Н. Варгафтик [и др.] // Укр. хим. журнал. – 2002. – Т. 68, №5. – С. 21–24.
67. Ковтун Г. А. Металлокомплексные ингибиторы окисления / Г. А. Ковтун, И. И. Моисеев. – К.: Наукова думка, 1993. – 224 с.
68. Ковтун Г. А. Химия ингибиторов окисления органических соединений / Г. А. Ковтун, В. А. Плужников. – К.: Наук. думка, 1995. – 240 с.
69. Денисов Е. Т. Окисление и стабилизация реактивных топлив / Е. Т. Денисов, Г. И. Ковалев. – Москва, Химия. – 1983. – 269 с.
70. Ковтун Г. А. Катализ обрыва цепей окисления органических соединений кластерами металлов / Г. А. Ковтун // Катализ и нефтехимия. – № 8. – С. 10–18.
71. Oxidation, redox disproportionation and chain termination reactions catalysed by the Pd-561 giant cluster / G. A. Kovtun, T. M. Kameneva, S. A. Gladyi [et al.] // Advanced Synthesis and Catalysis. – 2002. – Vol. 344, № 9. – P. 957–964.
72. Ковтун Г. А. Кластер кобальта  $Co_3(\mu_3-CC_6H_4NHCH_3-p)(CO)_9$  в катализе обрыва цепей окисления полиэтилена / Г.А. Ковтун, Г. Ф. Пустарнакова, В. С. Пилявский // Композиційні матеріали. – 2001. – Т. 23, №2. – С. 75–78.
73. Катализ обрыва цепей окисления спиртов гигантским кластером палладия  $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$  / Г.А. Ковтун, Т. М. Каменева, М. Н. Варгафтик [и др.]. // Укр. хим. журнал. – 2002. – Т. 68, № 5. – С. 21–24.
74. Кластер кобальта  $Co_3(\mu_3-CC_6H_4NH_2)(CO)_9$  в катализе обрыва цепей окисления полиэтилена / Г. А. Ковтун, В. А. Плужников, С. А. Цыганков [и др.]. // Катализ и нефтехимия. – 2002. – Вып. 9–10. – С. 26–29.
75. Ковтун Г. А. Кластер кобальта  $Co_3(\mu_3-CC_6H_4NHCH_3-p)(CO)_9$  в катализе обрыва цепей окисления циклогексана-1,3 / Г. А. Ковтун, Г. Ф. Пустарнакова, С. А. Цыганков // Укр. хим. журнал. – 2002. – Т. 68, № 7–8. – С. 11–14.
76. Ковтун Г. А. Катализ обрыва цепей окисления дигидробензолов кластером кобальта  $Co_3(\mu_3-CC_6H_4NHCH_3-p)(CO)_9$  / Г. А. Ковтун, Г. Ф. Пустарнакова // Доповіді НАН України. – 2002. – № 2. – С. 148–151.
77. Катализ обрыва цепей окисления 1,4-циклополиизопрена кластерами кобальта / Г.А. Ковтун, В. А. Плужников, С. А. Цыганков [и др.] // Доповіді НАН України. – 2003. – № 11. – С. 39–42.
78. Металлосодержащие фторированные полиамидоимиды / Г. А. Ковтун, Е. В. Шелудько, О. Н. Цапина [и др.] // Доповіді НАН України. – 2003. – Вып. 8. – С. 150–152.
79. Кластеры кобальта  $Co_3(\mu_3-C-C_6H_4NHR-p)(CO)_9$  в катализе обрыва цепей окисления *cis*-1,4-полиизопрена / Г.А. Ковтун, С.А. Цыганков, В.А. Плужников [и др.] // Укр. хим. журнал. – 2003. – Т. 69, № 6. – С. 85–87.
80. Ковтун Г. А. Фуллерен  $C_{60}$  в обрыве цепей окисления органических соединений / Г. А. Ковтун, Т. М. Каменева, Р. О. Кочканян // Катализ и нефтехимия. – 2003. – Вып. 12. – С. 36–39.
81. Катализ обрыва цепей окисления бензилового спирта биядерным комплексом  $[Co_2(\mu-OH_2)(O_2CCMe_3)_4(NO_2CCMe_3)_4]$  / Г. А. Ковтун, Т. М. Каменева, Н. В. Гэрбэлэу [и др.] // Катализ и нефтехимия. – 2005. – Вып. 13. – С. 23–26.
82. Ковтун Г. А. Биядерный комплекс  $[Co_2(\mu-OH_2)(\mu-O_2CCMe_3)_2(NO_2CCMe_3)_2(NO_2CCMe_3)_4]$  в катализе обрыва цепей окисления / Г. А. Ковтун, Т. М. Каменева, Н. В. Гэрбэлэу // Доповіді НАН України. – 2005. – Вып. 6. – С. 145–149.
83. Катализ обрыва цепей окисления бензилового спирта биядерным кластером рения *cis*- $[Re_2(O_2CCH_3)_2Cl_4 \cdot 2H_2O]$  / Г. А. Ковтун, Т. М. Каменева, В. Н. Беленков [и др.] // Доповіді НАН України. – 2005. – Вып. 12. – С. 141–144.
84. Катализ обрыва цепей окисления спиртов гетерополиядерным комплексом  $[CuCoCd(L)_2(H_2L)_2(NCS)Br_2]CH_3OH$  / Г. А. Ковтун, Т. М. Каменева, Д. С. Нестеров [и др.] // Катализ и нефтехимия. – 2006. – Вып. 13. – С. 129–131.
85. Комплекс  $[Fe_2MnO(CF_3COO)_6(H_2O)_3]$  в катализе обрыва цепей окисления бензилового спирта / Ковтун Г. А., Каменева Т. М., Павлицук В. В. [и др.]. // Катализ и нефтехимия. – 2006. – Вып. 14. – С. 91–96.
86. Гетерополиядерный комплекс  $[CuCoCd(L)_2(H_2L)_2(NCS)Br_2]CH_3OH$  в катализе обрыва цепей окисления спиртов / Г. А. Ковтун, Т. М. Каменева, Д. С. Нестеров [и др.] // Доповіді НАН України. – 2006. – № 8. – С. 90–92.
87. Ковтун Г. О. Кинетична модель інгібуючої дії фуллерену  $C_{60}$  при окисненні бензилового спирту / Г. О. Ковтун, Р. С. Жила, Т. М. Каменева // Катализ и нефтехимия. – 2007. – Вып. 15. – С. 97–100.
88. Ковтун Г. О. Обрив ланцюгів окиснення органічних сполук фуллереном  $C_{60}$  / Г. О. Ковтун, Р. С. Жила, Т. М. Каменева // Доповіді НАН України. – 2007. – № 9. – С. 117–120.
89. Ковтун Г. О. Механізм інгібуючої дії фуллерену  $C_{60}$  при окисненні бензилового спирту / Г.О. Ковтун, Р.С. Жила, Т.М. Каменева // Доповіді НАН України. – 2007. – Вып. 12. – С. 138–143.
90. Пат. 23255 (2007). Україна // Бюл. № 6. – 2007.

Поступило до редакції 16.12.2009 р.