

РОЛЬ РАДИКАЛОВ В ГЕТЕРОГЕННО-ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Т.А.Гарибян

Институт химической физики им.А.Б.Налбандяна

НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 22.V.1996

Кинетическим методом вымораживания радикалов (КМВР) с ЭПР обнаружены радикалы в газовой фазе при низком (13,3 Па) и атмосферном давлениях над поверхностью ряда катализаторов в процессах окисления $C_1 - C_4$ углеводородов. Изучено взаимодействие радикалов, полученных вне зоны катализа, с типичными катализаторами этих процессов в зависимости от их пористости, удельной поверхности, $Me-O$ связи и строения. На примере окислительной конденсации метана (ОКМ) установлена роль радикалов и показаны пути повышения эффективности каталитического превращения.

Рис. 4, табл. 1, библиоцсылка 36.

В области гомогенного цепного окисления различных соединений накоплены многочисленные данные по влиянию на эти процессы поверхности реактора. Установлены закономерности зарождения и гибели радикалов, активных частиц, ведущих эти процессы, влияния поверхности на продолжение и разветвление цепи [1-5].

Многие процессы каталитического окисления, считавшиеся ранее гетерогенными, протекают по гетерогенно-гомогенному механизму [6,7]. В обзорах [8,9] приведены примеры гетерогенно-гомогенного механизма глубокого и парциального окисления различных углеводородов, полученные косвенными методами и, в частности, с помощью метода раздельного калориметрирования. Однако до экспериментального обнаружения радикалов предложенные схемы окисления являлись лишь гипотетическими. Разработанный в ИХФ Армении под руководством академика А.Б.Налбандяна КМВР [4,10] позволил вплотную подойти к установлению роли радикалов в каталитических процессах парциально-го и глубокого превращения органических соединений [11].

В работе [11] обобщены результаты исследований реакций каталитического окисления CH_4 , CH_2O , CH_3OH и C_3H_6 , полученные сотрудниками лаборатории кинетики и катализа ИХФ НАН Армении. Установлено, что первая стадия процесса - активация исходных молекул - протекает на поверхности оксидных катализаторов с образованием промежуточных комплексов и радикалов. В активации молекул углеводоро-

дов участвуют поверхностные ион-радикальные формы кислорода O^- , O^{2-} , а также пероксид-ион O_2^{2-} , которые с повышением температуры переходят в ион-радикал O^- [12, 13].

Согласно современным представлениям [7, 14], основанным на кинетических изотопных и спектрокинетических данных, на поверхности оксидных катализаторов при окислении пропилена образуются π и δ -аллильные комплексы, которые при взаимодействии с кислородом превращаются в акролеин и продукты глубокого окисления в зависимости от условий проведения процесса (температуры, давления, содержания кислорода в реакционной смеси). В работе [7] предполагалось образование аллильного радикала, который затем превращается в аллильный комплекс. В работе [15] было изучено взаимодействие пропилена с Bi_2O_3 , MoO_3 и α и γ молибдатом висмута при 723 K и давлении 6+130 Па, а в [16] - взаимодействие C_3H_5Cl при 663 K с ZnO , MnO_2 , MgO и MoO_3/MgO в богатой и бедной кислородом смеси. В газовой фазе над поверхностью катализаторов обнаружены аллильные и аллилперекисные радикалы. Установлено, что при взаимодействии C_3H_5Cl с оксидами в системах, содержащих небольшое количество кислорода (0,5 об.%), происходит частичное восстановление поверхности катализатора, приводящее к изменению состава продуктов: уменьшается количество CO_2 , появляются продукты рекомбинации и диспропорционирования аллильных радикалов (рис. 1). В объеме над ZnO на 80 мин, а над MnO_2 на 100 мин обнаруживаются аллильные радикалы. В продуктах глубокого окисления даже на MnO_2 -катализаторе в этих условиях появляется акролеин. При помещении ампулы с отработанными катализаторами ZnO и MnO_2 в резонатор ЭПР зарегистрированы Zn^+ и Mn^{+2} , соответственно.

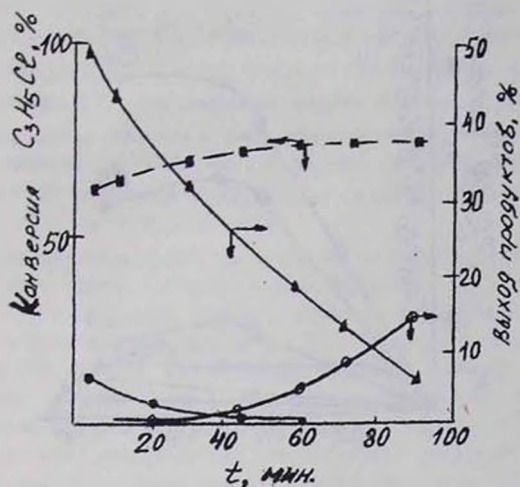


Рис. 1. Превращение C_3H_5Cl и образование продуктов на ZnO в зависимости от времени эксперимента:

1 - конверсия, 2 - CO_2 , 3 - акролеин, 4 - C_3H_6

На оксиде молибдена в продуктах реакции много акролеина, но отсутствуют радикалы в объеме. Эти данные указывают, что акролеин образуется на поверхности катализатора или через радикалы со скоростью большей, чем десорбция их в объем, или через другие проме-

жучотные соединения. С помощью подвижного пробоотборника в изотермической зоне реакции проведено прямое доказательство наличия

инициированного катализатором гомогенного образования диаллила при окислении C_3H_6 на ZnO [11].

Использование КМВР позволило при окислении CH_4 на SiO_2 и $\gamma-Al_2O_3$ [17] обнаружить в газовой фазе радикалы HO_2 и CH_3O_2 . Установлены закономерности их накопления в зависимости от температуры и состава смеси и показано, что максимальная концентрация радикалов над SiO_2 в 2,5 раза больше, чем над $\gamma-Al_2O_3$, а конверсия CH_4 на Al_2O_3 в 3 раза выше. Это указывает на большую долю гетерогенной стадии окисления CH_4 на $\gamma-Al_2O_3$. Основные продукты окисления CH_4 на SiO_2 — CH_2O , CO , CO_2 , H_2 и H_2O . На Al_2O_3 в продуктах CH_2O не обнаружен. Возникает вопрос, образуются ли радикалы только из CH_4 при его окислении или превращение CH_2O также протекает по гетерогенно-гомогенному механизму?

В работе [18] КМВР позволил обнаружить HO_2 радикалы в газовой фазе над поверхностью SiO_2 и Al_2O_3 . На рис.2 для

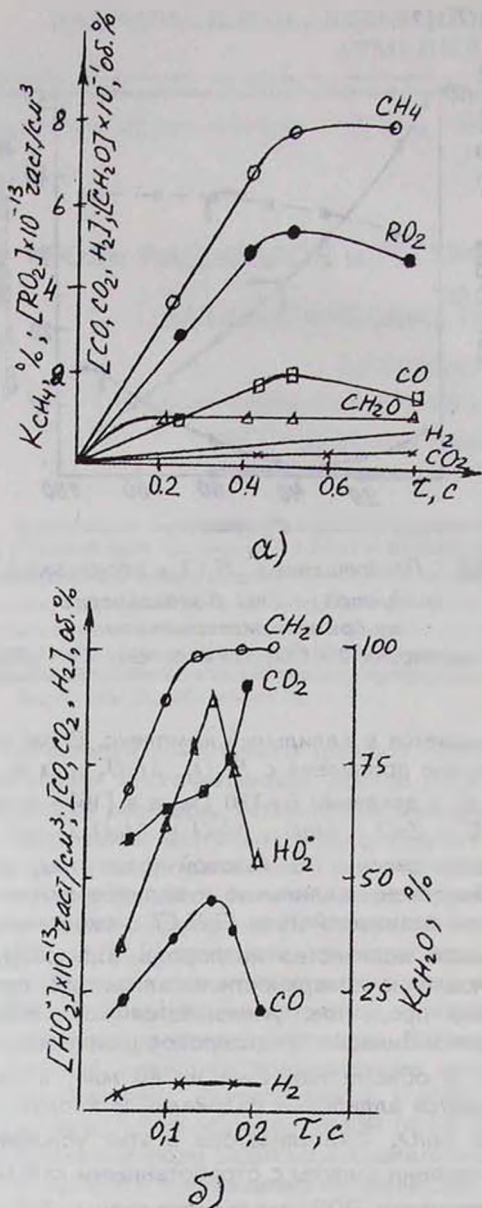


Рис.2. Кинетические кривые превращения:

а) CH_4 и б) CH_2O на SiO_2 при 900 К. Смеси в об.%. CH_4 -33,8, O_2 -16,7, N_2 -50,0; CH_2O -2,3; воздух-97,7.

сравнения приводятся данные по окислению CH_4 и CH_2O на SiO_2 при 900 K. Как видно из рисунков, радикалы образуются при окислении как метана, так и формальдегида, и концентрация их в обоих случаях изменяется симбатно с концентрацией оксида углерода.

Анализ опытных данных показал, что переход реакции окисления CH_4 в объем связан с доокислением образовавшегося на поверхности CH_2O , в результате чего образуется CO , а в газовую фазу десорбируют радикалы HO_2 . Количество CO_2 непрерывно растет с ростом времени контакта, что, по-видимому, является результатом полного окисления CH_4 и CH_2O на поверхности SiO_2 . На основании анализа полученных результатов в [17, 18] авторами предложена схема гетерогенно-гомогенного окисления CH_4 на SiO_2 и $\gamma-Al_2O_3$.

Для выявления соотношения скоростей зарождения и гибели радикалов на поверхности катализаторов изучено взаимодействие ряда радикалов, полученных вне зоны катализа, с типичными катализаторами окисления органических соединений при давлении 13,3 Па в различных температурных интервалах [16, 19-21]. Установлено влияние прочности $Me-O$ связи исследуемых оксидов, их пористости и удельной поверхности, а также строения радикалов на процессы их гибели и зарождения. Вследствие высокой реакционной способности радикалов многие оксиды восстанавливаются в ходе такого взаимодействия. Восстановление катализаторов сопровождается образованием перекисных радикалов, частично вылетающих в объем. По мере восстановления, т.е. по мере упрочнения $Me-O$ связи, гибель радикалов резко уменьшается, увеличиваются их подвижность на поверхности и вылет в газовую фазу [19]. Так, в продуктах окисления пропилена при атмосферном давлении в смесях, бедных кислородом, начинают преобладать диаллил и аллен.

В работе [20] изучен распад диаллила на ZnO и Bi_2O_3 при 773 K и $P=7,5$ Па в присутствии 0,13 Па O_2 . Показано, что восстановленные катализаторы генерируют аллильные радикалы, десорбирующиеся с поверхности в газовую фазу. За генерацию радикалов ответственны приповерхностные Zn^+ и Zn^{II} в ZnO и Bi^{2+} в Bi_2O_3 .

При определенной же связи $Me-O$ существенную роль при захвате радикалов играют удельная поверхность, пористость и кислотность катализаторов. В работе [21] изучено взаимодействие радикалов разного типа: CH_3O_2 , $C_4H_9O_2$, C_3H_5 и $C_3H_5O_2$ с SiO_2 и $\gamma-Al_2O_3$ в зависимости от их удельной поверхности и пористости. Установлено, что с непористыми SiO_2 радикалы C_3H_5 , CH_3O_2 и $C_4H_9O_2$ не взаимодействуют. Увеличение пористости SiO_2 приводит к росту гибели исследуемых радикалов. Al_2O_3 независимо от пористости "прозрачен" для радикалов C_3H_5 , тогда как радикалы CH_3O_2 и $C_4H_9O_2$ полностью захватываются им уже при комнатной температуре. В работе [21] показано также, что пористость SiO_2 определяет направление процесса окисления C_3H_6 , а в работе [22] - окисления CH_3OH при атмосферном давлении. Сильный захват радикалов CH_3O_2 на Al_2O_3 , в отличие от SiO_2 (~ одинаковая удельная поверхность и пористость), хорошо объясняет описанные

ранее данные [17, 18], полученные при окислении CH_4 на SiO_2 и Al_2O_3 . Выход радикалов и, следовательно, гомогенная составляющая процесса в присутствии SiO_2 значительно выше.

Такая специфичность взаимодействия радикалов и катализатора определяет как пути превращения реагентов, т.е. в конечном счете - селективность реакции, так и каталитическую активность. Парциальное окисление на селективных катализаторах, в зависимости от условий эксперимента может сопровождаться, как мы видели выше, глубоким окислением продуктов реакции в газовой фазе с участием десорбирующихся с поверхности катализаторов радикалов. Последние могут образовываться и непосредственно в газофазных превращениях продуктов, как, например CH_2O или CH_3CH_2O и C_3H_4O , получающиеся при окислении метана или метанола и пропилена, соответственно [11]. Поэтому знание механизма процесса и роли радикалов в нем может повысить эффективность каталитической системы.

В последние годы значительный интерес ученых всего мира был прикован к процессу окислительной конденсации метана (ОКМ) в C_2 -углеводороды, имеющему большие практические перспективы. Эта реакция оказалась и удобной моделью для изучения гетерогенно-гомогенных процессов.

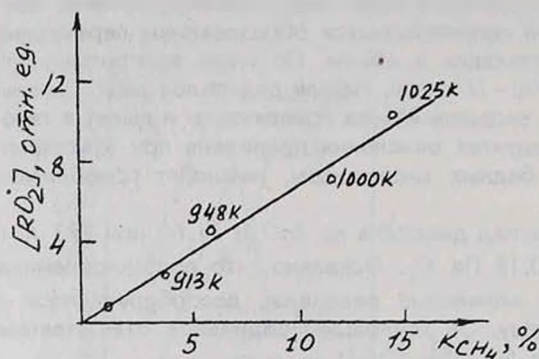


Рис.3. Зависимость накопления радикалов RO_2 от конверсии CH_4 при разных температурах над 10% K_2O/Al_2O_3 .

Время накопления в узле
вымораживания - 10 мин.

Образование радикалов в этом процессе было доказано различными методами, в том числе и методом ЭПР [23-25]. Так, в работе [24] с использованием КМВР нами были обнаружены радикалы в условиях ОКМ при низком и атмосферном давлении в присутствии ZnO и 10% Na_2O/ZnO , а в [25] - в присутствии Al_2O_3 и 10% K_2O/Al_2O_3 в интервале температур 833+1053 K. Более активными в генерации радикалов являются

промотированные калием и натрием катализаторы. В зоне реакции радикалы существуют в виде радикалов CH_3 ввиду того, что равновесие реакции уже при 800 K смещено вправо [26]. Однако в холодных частях - в зоне вымораживания они стабилизируются и регистрируются в виде радикалов CH_3O_2 . На рис.3 показана корреляция скорости превращения метана на 10% K_2O/Al_2O_3 и концентрации радикалов CH_3 в газовой фазе. Если CH_3 образуется на поверхности и выходит в объем, то наблюдается параллельное изменение концентрации радика-

лов и скорости превращения CH_4 . В случае превращения радикалов CH_3 на поверхности эта корреляция нарушается. С помощью подвижного пробоотборника установлено [24, 25], что концентрация радикалов в газовой фазе, за слоем катализатора, в пределах изотермической зоны реактора убывает с увеличением расстояния от катализатора. При этом концентрация C_2 - углеводородов увеличивается. Скорость гибели радикалов в газе описывается уравнением второго порядка, что еще раз свидетельствует о преобладании гомогенного образования C_2H_6 [25].

Таблица

Относительная интенсивность сигнала ЭПР радикалов RO_2 , образующихся при взаимодействии CH_4 , C_2H_6 и C_2H_4 с ZnO и 10% Na_2O/ZnO при 723-948 К и 13,3 Па за 10 мин накопления

Углеводород	T^0 , К	ZnO отн. ед.	10% Na_2O/ZnO отн. ед.	Тип радикала
CH_4	753	1	20	CH_3O_2
	803	11	54	
	823	19	66	
	881	33	96	
	913	40	82	
	948	-	52	
C_2H_6	723	-	30	$C_2H_5O_2$
	813	4	105	
	833	8	120	
	873	10	130	
	883	-	135	
	913	-	152	
C_2H_4	813	1	20	CH_3O_2
	843	8	25	
	873	10	30	
	883	-	-	

В работе [24] изучено окислительное превращение CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 и C_3H_6 и C_3H_8 на ZnO и 10% Na_2O/ZnO при атмосферном и 13,3 Па давлении. В таблице дается сравнительная картина образования радикалов при окислении вышеуказанных углеводородов в интервале температур 720-950 К при $P=13,3$ Па. Как видно, 10% Na_2O/ZnO генерирует в газовую фазу значительно большее количество радикалов, чем ZnO . При взаимодействии C_2H_4 и C_2H_6 с ZnO в идентичных условиях десорбируется практически одинаковое, небольшое количество радикалов, что свидетельствует о быстром протекании дегидрирования C_2H_6 в C_2H_4 на ZnO . Термическое превраще-

ние C_2H_4 через промежуточное соединение или полимерные радикалы приводит к образованию радикалов CH_3 и CH_3O_2 , коксованию поверхности и образованию оксидов углерода (исследования при атмосферном давлении). Прекращение подачи на оксид цинка C_2H_4 и C_2H_6 и вакуумирование системы при той же температуре (870 K) приводят к десорбции радикалов с поверхности катализатора в объем и накоплению их в узле вымораживания.

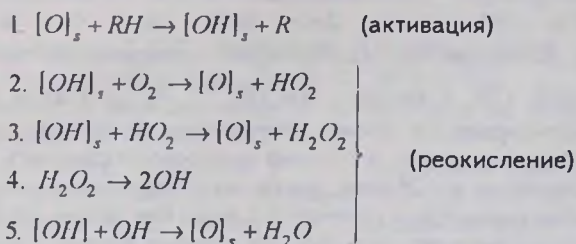
Промотированный катализатор работает стабильно, коксование поверхности не наблюдается в течение длительного времени. Выход радикалов C_2H_5 при подаче C_2H_6 на Na_2O/ZnO растет с температурой. Эти данные вместе с данными по окислению C_2H_6 на промотированном натрием оксиде цинка при атмосферном давлении говорят об участии радикалов C_2H_5 в ОКМ в газовой фазе. В продуктах обнаружен в основном C_2H_4 , в узле вымораживания - радикалы C_2H_5 . Реакция этильных радикалов протекает, по-видимому, в основном в газовой фазе, т. к. (табл.8) подача на катализаторы этилена приводит к прекращению генерации радикалов уже при 880 K, коксованию поверхности и выносу металлического цинка. При окислении C_2H_4 на Na_2O/ZnO при атмосферном давлении в продуктах образуются в основном CO_2 и H_2O . Эти данные свидетельствуют о том, что генерация радикалов C_2H_5 из C_2H_6 осуществляется с большей скоростью, чем дегидрирование C_2H_6 в C_2H_4 .

Роль ионов щелочных металлов сводится к увеличению количества радикалов в газе и уменьшению коксования поверхности оксидов в связи с уменьшением числа кислотных центров поверхности [27]. Увеличение количества радикалов в газе в присутствии промотора объясняется также тем, что в активации CH_4 , помимо центров O^{2-} и O^- , начинают играть роль Me^+O^- центры, обнаруженные методом ЭПР на поверхности Li/MgO и Na/MgO в [28]. В работе [28] установлено также, что концентрация Me^+O^- центров коррелирует со скоростью образования радикалов.

Таким образом, ОКМ протекает по гетерогенно-гомогенному механизму с участием метильных и этильных радикалов.

Пероксид водорода также может играть иницирующую роль в реакциях окисления углеводородов. В [29] установлено, что термическое окисление CH_4 в кислородсодержащие продукты инициируется добавками H_2O_2 . В работах [30, 31] показано, что в реакторах с сильно развитой поверхностью и в присутствии оксидных катализаторов [32] распад H_2O_2 до 723 K протекает преимущественно гетерогенным путем по радикальному механизму с выходом в объем радикалов HO_2 . Радикалы OH , HO_2 и O_2^- были обнаружены методом ЭПР на поверхности SiO_2 , $\gamma-Al_2O_3$ и ZnO [32]. В работе [33] экспериментально показано, что образующиеся при гетерогенном распаде радикалы HO_2 и OH ре-

агируют на поверхности с молекулой CH_4 , приводя к образованию радикалов CH_3 и CH_3O_2 , переходящих с поверхности в газовую фазу и инициирующих гомогенный процесс. Известно также, что многие катализаторы превращения органических соединений, особенно в условиях недостатка кислорода, как в случае ОКМ, теряют со временем свою каталитическую активность из-за накопления на поверхности продуктов уплотнения (ПУ). Проблема коксования катализаторов имеет общий характер. ОКМ - окислительно-восстановительный процесс, в ходе которого на стадии реокисления поверхностных кислородных форм принимает участие пероксид водорода по реакциям [13] :



Импульсное введение в реакционную смесь небольших ($< 0,1$ об.%) концентраций H_2O_2 приводит к более интенсивному реокислению поверхности и восстановлению ее способности генерировать радикалы. При этом с поверхности снимаются продукты уплотнения, переходящие в газовую фазу в виде CO и CO_2 [34]. Нами [35, 36] был изучен процесс ОКМ со смесями, содержащими, в одном случае, метан и кислород, в другом - метан, кислород, пероксид водорода при одинаковых температурах (1000 K), скорости потока (0,3 л/ч) и атмосферном давлении на большом ряде катализаторов: 10% PbO /аэросил; ZnO ; 10% Na_2O / ZnO ; Na_2O / MgO и La_2O_3 / MgO [34]. Содержание H_2O_2 в смеси не превышало 0,1 об.%. Для всех рассмотренных катализаторов постоянное присутствие паров H_2O_2 в смеси приводило к росту соотношения C_2H_4 / C_2H_6 . Однако со временем эффект действия H_2O_2 ослабевал и далее практически переставал сказываться.

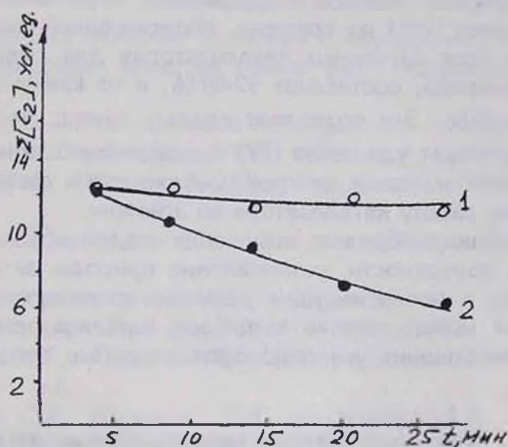


Рис. 4. Зависимость суммарной концентрации C_2 - углеводородов от времени реакции. Катализатор 10% Na_2O / ZnO .

- 1) H_2O_2 подается в импульсном,
2) в постоянном режиме.

На рис.4 (кр. 1,2) приведены зависимости суммарного количества C_2 - углеводородов от времени реакции (катализатор 10% Na_2O/ZnO) при постоянной (1) и импульсной подаче пероксида водорода (2). Постоянная подача пероксида водорода подразумевает подачу смеси $9CH_4 + 1O_2 + 0,01H_2O_2$ в течение всего времени эксперимента. Импульсная, или попеременная, подача осуществлялась чередованием смесей $9CH_4 + 1O_2$ и $9CH_4 + 1O_2 + 0,01H_2O_2$. Продолжительность импульса (время подачи каждой смеси) зависела от условий опыта (скорости потока, длины коммуникаций, катализатора). Для скорости потока 0,3 л/ч время ввода смеси $CH_4 + O_2 + H_2O_2$ составляло 2 мин и 3 мин - для смеси $CH_4 + O_2$ на 10% $Pb\backslash$ аэросил, ZnO , 10% Na_2O/ZnO и 10% Na_2O/MgO [34]. В случае 1% La_2O_3/MgO эксперименты проводились со смесью 50% CH_4 в воздухе при 760^0C , $P_{атм}$. В этом случае катализатор дезактивировался после значительно большего времени работы (> 4 ч). Поэтому время, в течение которого подавалась смесь метан-воздух, удлинялось до 25 мин, после чего подавалась смесь метан-воздух-пероксид водорода в течение 1-2 мин. Как видно из рис.2б, при реализации попеременного импульсного режима подачи пероксида водорода удается поддерживать первоначальный высокий выход продуктов ОКМ во времени. Материальный баланс по углероду при ОКМ на всех изученных катализаторах для смесей, содержащих пероксид водорода, составляет 93-97%, в то время как для смесей $CH_4 + O_2$ - 50-55%. Это позволяет сделать вывод, что H_2O_2 действительно способствует удалению ПУ, одновременно принимая участие в формировании активных центров поверхности и сохраняя тем самым эффективную работу катализатора во времени.

Таким образом, выявление стадий образования и гибели радикалов на поверхности, установление природы активных центров катализаторов, а также ведущих реакцию промежуточных комплексов и радикалов может помочь в выборе катализаторов и условий селективного превращения углеводородов в ценные продукты органического синтеза.

Ռադիկալների դերը հոմոգեն-հեթերոգեն կատալիտիկ պրոցեսներում

Թ.Ա.Դարիբյան

Օգտագործելով ռադիկալների ստոնցման կինեթիկական մեթոդը, որը մշակված է Հայաստանի ԳԱԱ Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտում, հաստատված է, որ չափ կատալիտիկ օքսիդացման պրոցեսներ, որոնք նախկինում համարվում էին հեղելազեն, ընթանում են հեղելազեն-հոմոգեն մեխանիզմով: Մեթանի կոնդենսացման-օքսիդացման ռեակցիայի մոդելը կիրառելիս ցույց է տրվում, որ ազատ ռադիկալների դերը բացահայտումը թույլ է տալիս լայնորեն կատալիտիկ փոխարկումների արդյունավետությունը:

The role of radicals in catalytic homogeneous heterogeneous processes

T.A.Garibyan

By using the kinetic radical freezing method, developed at the Institute of Chemical Physics of Armenian NAS, it was founded, that various catalytic oxidative processes, which were considered as heterogeneous, occur by heterogeneous-homogeneous mechanism. On the model of the reaction of methane oxidative condensation it was shown, that revelation of free radicals role allows to increase catalytic processes effectively.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов Н.Н. - Цепные реакции. М., Наука, 1986, с.534.
2. Налбандян А.Б., Вардамян И.А. - Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений. Ереван, Изд. АН Арм.ССР, 1986, с.224.
3. Азатян В.В. - Усп. хим., 1985, т.54, с.33.
4. Налбандян А.Б., Манташян А.А. - Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, Изд.АН Арм.ССР, 1975, с.259.
5. Богоявленская М.Л., Ковальский А.А. - ЖФХ, 1946, т.20, №11, с.1326.
6. Гороховатский Я.Б., Корниенко Т.П., Шаля В.В. - Гетерогенно-гомогенные реакции. Киев, Техника, 1972, с.128.
7. Марголис Л.Я. - Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М., Химия, 1977, с.327.
8. Берман А.Е., Марголис Л.Я. - Проблемы кинетики и катализа /под ред.Крылова О.В. М., Наука, 1981, т.18, с.48.
9. Брайловский С.И., Темкин О.Н., Трофимова И.В. - Проблемы кинетики и катализа /под ред.Крылова О.В. М., Наука, 1985, т.19, с.146.
10. Гарибян Т.А. - Новый принцип изучения кинетики и механизма газофазных реакций. Автореферат дисс. на соиск. уч.ст. канд.хим. наук. Москва, 1971.
11. Garibyan T.A., Margolis L.Ya. - Heterogeneous Homogeneous Mechanism of Catalytic Oxidation. Cat.Rev.Sci.Eng., 1990, v.31, No 4, p.355.
12. Липаткина Н.И., Швец В.А., Казанский В.Б. - Кин. и кат., 1978, т.19, №4, с.979.
13. Синев М.Ю., Марголис Л.Я., Корчак В.Н. - Усп.хим., 1995, т.64, №4, с.349.
14. Grasselli R.R., Burington J.d. - Adv.Catal., 1981, v.30, p.132.
15. Martir W. and J.H.Lunsford - J.Am.Chem.Soc., 1981, v.103, p.3728.
16. Мурадян А.А., Газарян К.Г., Гарибян Т.А., Налбандян А.Б. - Арм.хим.ж., 1983, т.36, №1, с.8.
17. Нерсисян Л.А., Гарибян Т.А., Марголис Л.Я., Налбандян А.Б. - ДАН СССР, 1975, т.220, с.605.
18. Нерсисян Л.А., Мурадян А.А., Гарибян Т.А., Марголис Л.Я., Налбандян А.Б. - Арм.хим.ж., 1978, т.31, с.33.
19. Мурадян А.А., Газарян К.Г., Гарибян Т.А., Налбандян Н.Б. - Кин. и кат., 1984, т.25, №6, с.1415.
20. Мурадян А.А., Гарибян Т.А., Налбандян А.Б. - Кин. и кат., 1988, т.29, №6, с.1432.
21. Мурадян А.А., Григорян Р.Р., Манукян Н.С., Гарибян Т.А. - Хим.физика, 1991, т.10, №2, с.227.
22. Григорян Р.Р., Мурадян А.А., Гарибян Т.А., Симонова Л.Г. - Кин. и кат., 1991, т.32, №4, с.902.
23. Driscoll D.V., Marter W., Wang J. - X., Lansford J.H. - J. Am.Chem.Soc., 1985, v.107, p.5062.
24. Мурадян А.А., Гарибян Т.А., Налбандян А.Б. - Арм.хим.ж., 1988, т.41, №1-2, с.43.

25. *Синец М.Ю., Корчак Б.Б., Крылов О.В., Григорян Р.Р., Гарибян Т.А.* - Кин. и кат., 1988, т.29, №5, с.1105.
26. *Benson S.W.* - J.Am.Chem.Soc., 1965, v.87, p.972.
27. *Миначев Х.М., Усачев Н.Я., Удут В.Н., Ходаков В.С.* - Усп.хим., 1988, т.57, вып.3, с.385.
28. *Ho T., Wang J.-H., Lin C.-H., Lunsford J.H.* - J.Am.Chem.Soc., 1985, v.107, p.5062.
29. *Минасян В.Т., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б.* - Кин. и кат., 1985, т.26, №4, с.984.
30. *Минасян В.Т., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б.* - Хим.физика, 1984, т.3, №7, с.993.
31. *Вартикян Л.А., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б.* - ДАН СССР, 1980, т.274, №4, с.914.
32. *Арутюнян А.Ж., Газарян К.Г., Гарибян Т.А., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б.* - Кин. и кат., 1988, т.29, №4, с.880.
33. *Minasyan V.T., Grigoryan G.L., Nalbandyan A.B.* - Oxid comm., 1988, v.11, p.87.
34. *Вартикян Л.А., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б.* - Арм.хим.ж., 1986, т.39, №4, с.205.
35. *Вартикян Л.А., Минасян В.Т., Гарибян Т.А.* - Кин. и кат., 1994, т.35, №4, с.385.
36. *Garibyan T.A., Muradyan A.A., Grigoryan R.R., Vartikyan L.A., Minasyan V.T., Manukyan N.S.* - Cat.Today, 1995, v.24, p.249.