

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИИ УГЛЕВОДОРОДОВ
И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ *

А. Л. Либерман

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	563
II. Каталитический гидрогенолиз циклических углеводородов	564
III. Каталитические превращения гем.-двузамещенных циклогексанов над платиновым и алюмосиликатным катализаторами	571
IV. Каталитические превращения семи — десятичленных цикланов над платинированным углем	572
V. Реакции дегидроциклизации углеводородов	575
1. C ₆ -дегидроциклизация	575
2. C ₅ -дегидроциклизация	577
VI. Некоторые реакции гидрирования и дегидрирования	580
1. Каталитическое гидрирование непредельных углеводородов	580
2. Восстановление ароматических и олефиновых углеводородов водородом «в момент выделения»	581
3. Дегидрирование парафинов в олефины	583
VII. Реакции каталитической полимеризации	583
VIII. Реакции под высоким давлением	584
IX. Синтез углеводородов	585
X. Исследование состава бензинов	586

I. ВВЕДЕНИЕ

В течение последних десятилетий химическая промышленность все шире использует углеводороды в качестве важнейшего сырья для получения разнообразных химических продуктов, а нефтяная промышленность стала направлять процессы переработки нефти не только на производство жидкого топлива, но и на обеспечение химической промышленности необходимым сырьем. Возникновение обеих этих линий развития, приведших к созданию нефтехимической промышленности, стало возможным в результате многочисленных предшествовавших исследований химиков-органиков. Были широко изучены разнообразные углеводороды и их превращения, а также исследованы различные нефти для установления их состава. Огромную роль в этих исследованиях сыграли русские ученые, уделявшие им столько усилий, что эта область химии стала справедливо считаться традиционной для химической науки в нашей стране. Трудami советских ученых в химию углеводородов был вписан ряд новых страниц, среди которых многие неразрывно связаны с именем Бориса Александровича Казанского.

Главной составной частью нефти являются парафиновые, циклопентановые, циклогексановые и ароматические углеводороды. За последние 25—30 лет были открыты взаимные переходы циклопентановых углеводородов в парафиновые, а парафиновых — в ароматические или циклопентановые. Изучены разнообразные условия превращения парафи-

* В подготовке статьи принимали участие М. Г. Гоникберг, И. В. Гостунская, Г. Я. Кондратьева, М. Ю. Лукина, Е. А. Михайлова, А. Ф. Платэ, М. И. Розенгарт, О. Д. Стерлигов, Г. А. Тарасова, С. И. Хромов и Я. Т. Эйдус.

нов в важные для промышленности непредельные углеводороды, а также закономерности гидрирования диеновых и ароматических углеводородов при обычном и высоком давлении. Выяснены закономерности превращения гем-замещенных циклогексанов в присутствии различных катализаторов. Найдены новые пути получения парафиновых углеводородов из окиси углерода и водорода. Одни из этих реакций были открыты и подробно изучены Б. А. Казанским и его школой, в изучение других им было внесено много нового и оригинального.

В последние годы большое внимание химиков привлекают углеводороды в трех- и четырехчленными циклами, а также с циклами, в которых число углеродных атомов больше шести. И здесь вклад Б. А. Казанского и его учеников весьма важен.

Выше уже указывалось, что использование углеводородов нефти в качестве сырья для химической промышленности требует глубокого знания состава нефти. В последние десятилетия было разработано несколько более или менее совершенных методов анализа бензиновой части нефти. Один из них, получивший название комбинированного метода, был создан при активном участии Б. А. Казанского и его сотрудников на основе многолетней работы по синтезу ~200 индивидуальных углеводородов высокой степени чистоты и изучения их спектров комбинационного рассеяния. Этот метод получил широкое распространение в лабораториях Советского Союза и некоторых стран народной демократии.

Авторы данной статьи задались целью показать современное состояние некоторых вопросов химии углеводородов и их каталитических превращений и значение исследований Казанского и его школы в их разработке.

II. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ГИДРОГЕНОЛИЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

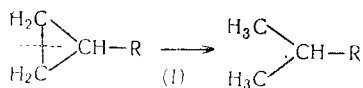
Внимание исследователей давно уже привлекают реакции каталитического гидрогенолиза цикланов с образованием парафиновых углеводородов. Для трех- и четырехчленных колец эти превращения были обнаружены довольно давно. В атмосфере водорода циклопропан превращается в пропан в присутствии никеля на пемзе¹ при 180°, в присутствии никеля на кизельгуре² при 0°, а платина³ вызывает эту реакцию при 25°. Такая же реакция идет и с гомологами циклопропана^{4, 5, 6}. Циклобутан и его гомологи в присутствии никеля и платины тоже подвергаются гидрогенолизу, образуя парафиновые углеводороды^{1, 7, 8}.

Осуществление этих реакций долгое время связывали с тем, что трех- и четырехчленные циклы имеют значительное байеровское напряжение, и даже рассматривали как доказательство представлений Байера. В дальнейшем, однако, оказалось, что гидрогенолизу могут подвергаться, даже сравнительно легко, свободные от байеровского напряжения циклопентаны. Совсем недавно выяснилось, что цикланы с еще большим числом атомов в кольце (по крайней мере, от 8 до 10) также способны к этой реакции.

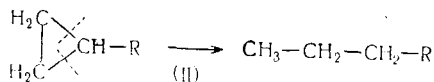
В лаборатории Н. Д. Зелинского широко изучались разнообразные каталитические реакции углеводородов и там Б. А. Казанский, ученик Н. Д. Зелинского — впервые открыл гидрогенолиз пятичленного кольца. Затем Б. А. Казанский со своими учениками подробно изучил эту реакцию на примере циклопентана и его гомологов. Открытие гидрогенолиза цикланов с еще большим числом углеродных атомов в кольце также принадлежит Б. А. Казанскому и его школе. Изучая эти новые реакции, Б. А. Казанский не мог оставить без внимания и ранее открытые аналогичные превращения малых циклов, где оставалось еще много неясного. В результате были установлены новые важные факты и полу-

чили объяснение некоторые весьма противоречивые данные более ранних исследователей. Ниже будут кратко описаны реакции гидрогенолиза цикланов и некоторые другие одновременно с ними протекающие превращения.

В приведенных выше примерах гидрогенолиза *циклопропана* обращает на себя внимание значительное различие условий проведения этой реакции: если никель на кизульгуре вызывает полное превращение циклопропана при 0°, то в присутствии никеля на пемзе для этого требуется уже 180°. Столь же противоречивы и другие сведения. По одним данным для гидрогенолиза циклопропана нужна более высокая температура, чем для его гомологов⁹, по другим — наоборот^{4, 5, 6}. Одни авторы утверждают, что водород присоединяется к наиболее гидрогенизированным углеродным атомам цикла^{4, 6}:

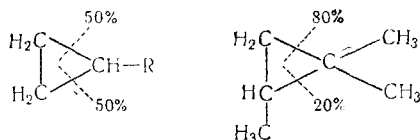


по мнению других, — цикл раскрывается у наименее гидрогенизированных углеродных атомов¹⁰:



Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина и сотрудники показали, что эти противоречия лишь кажущиеся: дело в том, что в условиях гидрогенолиза может протекать не одна, а две разных реакции.

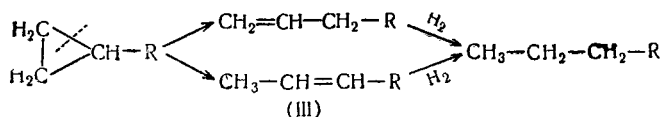
Первая из этих реакций — собственно гидрогенолиз — проходит, как показали Казанский, Лукина и Оводова^{11, 12}, с разрывом кольца по схеме (I). В наиболее чистом виде эта реакция осуществляется на платинированном угле. На других катализаторах, например платинированном кизельгуре или палладированном угле, всегда получают в большем или меньшем количестве парафиновые углеводороды, которые, казалось бы, образуются по схеме (II)^{13, 14}. Однако Казанский, совместно с Лукиной и Зотовой, показал, что эта схема не осуществляется в таком простом виде. Оказалось, что алкилциклопропаны в присутствии некоторых контактов подвергаются изомеризации в олефины с открытой цепью^{15, 16, 17}. Катализаторами для этой реакции служат: силикагель (~50°), алюмосиликаты (~50°), кизельгур (120°), пемза (170—200°), активированный уголь (~200°). При этом всегда разрываются связи цикла, прилегающие к наименее гидрогенизированному углеродному атому цикла:



Связь между двумя наиболее гидрогенизированными углеродными атомами цикла остается в этой реакции незатронутой.

Если рядом с циклом находится двойная связь, то изомеризация вначале идет значительно более интенсивно, сопровождаясь немедленной полимеризацией образующихся диенов¹⁸. Полимер, отлагаясь на катализаторе, быстро и полностью отравляет его, предотвращая таким образом дальнейшую изомеризацию.

Из приведенного списка катализаторов, изомеризирующих циклопропаны, видно, что все носители для применявшихся катализаторов гидрогенолиза не являются инертными веществами. Поэтому прямой гидрогенолиз циклопропанов сопровождается реакцией изомеризации под действием носителя. Образующиеся при этом олефины присоединяют водород, давая парафины соответствующего строения:

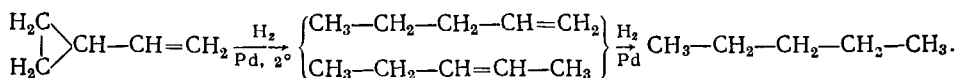


то есть те же парафины, которых можно было ожидать по схеме (II). Таким образом, все упомянутые выше противоречия объясняются конкуренцией реакций по схемам (I) и (III). В присутствии платины скорость гидрогенолиза особенно велика, а скорость изомеризации на активированном угле очень мала; этим объясняется такая высокая селективность платинированного угля в отношении гидрогенолиза циклопропанов. В случае платинированного кизельгура носитель уже дает относительно большую скорость изомеризации, и на этом катализаторе получается заметный выход продуктов реакции по схеме (III). На других исследованных катализаторах соотношение еще более сдвинуто в сторону схемы (III).

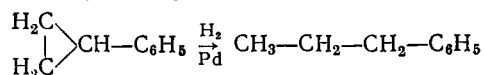
Особое место в работах школы Казанского занимает обширное исследование в области гидрирования углеводородов ряда циклопропана с двойной связью или фенильным кольцом, расположенными по соседству с трехчленным циклом¹⁹⁻²².

Согласно современным теоретическим представлениям, строение трехчленного цикла допускает наличие некоторого подобия π -электронного облака, расположенного в плоскости кольца, по его периметру^{23, 24}. Вследствие этого π -электронное облако двойной связи или фенильного ядра, расположенных по соседству с циклом, может взаимодействовать с π -облаком цикла. Исследование спектров таких соединений неоднократно подтверждало сходство этих систем с сопряженными, причем подобное сопряжение ближе к π - π - чем к σ - π -сопряжению. Для осуществления сопряжения необходимо, чтобы оси π -облаков были параллельны или близки к этому.

Было найдено, что одним из характерных свойств подобных систем является их способность легко гидрироваться с размыканием цикла в условиях, в которых трехчленный цикл алкилциклопропанов остается неизменным, причем специфическим катализатором такого гидрирования является палладиевая чернь. В присутствии этого катализатора винил- и изопропенилциклопропаны гладко гидрируются с присоединением двух молей водорода, причем, как было показано опытами неполного гидрирования, водород присоединяется в первую очередь не по двойной связи, а по C—C-связи цикла, соседней с заместителем:



Такое гидрирование происходит, когда рядом с циклом находится ненасыщенная группировка, в том числе и карбонильная группа. В этом случае, а также в случае фенилциклопропанов, водород присоединяется лишь к трехчленному циклу:

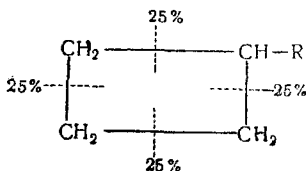


Исследование свойств дифенилциклопропанов показало, что здесь сопряжение фенильных и циклопропильного колец зависит от стериче-

ских факторов. Так, в *транс*-1,2-дифенилциклопропане сопряжение выражено в большей степени, чем в случае *цис*-изомера, где в силу стерических препятствий фенильные заместители выводятся из положения, наиболее выгодного для сопряжения. Из этих же соображений следовало, что 1,1-дифенилциклопропан представляет собой систему, в которой сопряжение отсутствует, так как здесь невозможна параллельность π -облаков цикла и фенильных колец. Действительно, было показано, что 1,1-дифенилциклопропан не обнаруживает сопряжения (судя по спектрам комбинационного рассеяния) и не присоединяет водорода в присутствии палладия^{25, 26, 27}.

До недавнего времени в литературе было очень мало сведений о гидрогенолизе углеводородов ряда *циклобутана*. При этом вовсе отсутствовали данные, которые позволили бы провести сопоставление этой реакции с гидрогенолизом циклопропанов и цикlopентанов. Этот пробел был в значительной мере заполнен работами школы Казанского. Лукиной и Оводовой было показано²⁸ в строго сравнимых условиях, что на одной и той же порции катализатора три углеводорода состава C_5H_{10} с разными циклами — этилциклопропан, метилциклобутан и цикlopентан — подвергаются гидрогенолизу с неодинаковой скоростью. Так, при 260° цикlopентан только начинал претерпевать гидрогенолиз, тогда как только метилциклобутан разрывалось нацело. В то же время для этилциклопропана гидрогенолиз был полным уже при 60°.

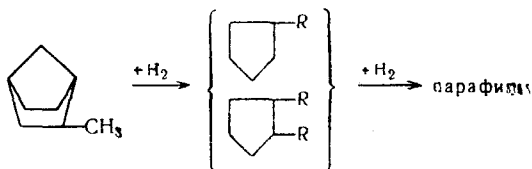
Направление гидрогенолиза алкилциклобутанов не было столь специфичным, как в случае алкилциклопропанов: алкилциклобутаны разрывались по всем четырем направлениям с одинаковой легкостью^{28, 29}.



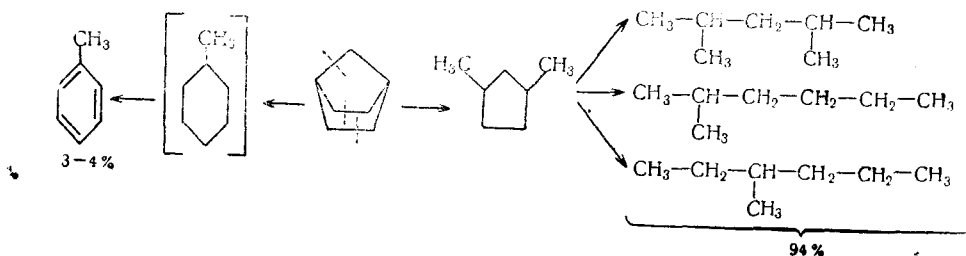
В условиях изомеризации алкилциклобутаны очень устойчивы. Лишь при температуре $\sim 250^\circ$ в присутствии алюмосиликата в катализате были обнаружены следы продуктов изомеризации — цикlopentanовых углеводородов. Однако и у цикlobутанов устойчивость цикла резко падает, когда рядом с циклом имеется двойная связь. Казанский с сотрудниками^{30, 31} показали, что изопропенил- и изопропилиденциклобутаны способны изомеризоваться в присутствии силикагеля и кизельгура почти с той же легкостью, что и алкилциклопропаны.

Несмотря на сходство с алкенилциклопропанами в этом отношении, у алкенилциклобутанов не обнаруживается сопряжение ни при специфической реакции гидрирования в присутствии палладия, ни в спектрах комбинационного рассеяния.

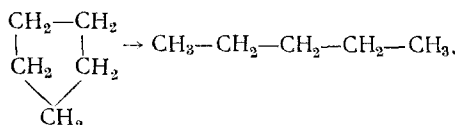
Впервые реакция гидрогенолиза *циклопентанов* была открыта в 1934 г., при попытке выяснить, способно ли к дегидрогенизации шестичленное кольцо молекулы 2-метилбицикло-[1,2,2]-гептана³². Оказалось, что при 300° в присутствии платинированного угля водород не отщепляется, а, наоборот, происходит его присоединение. Авторы предположили, что происходит разрыв пятичленного кольца по схеме:



Позднее Казанский, Коперина и Батуев³³ подтвердили эту схему на примере бицикло-[1,2,2]-гептана, для которого был произведен подробный анализ продуктов гидрогенолиза:

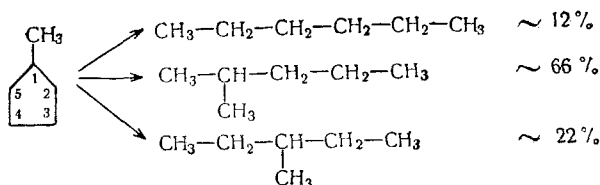


В дальнейшем эта схема была подтверждена на примере циклопентана, который в тех же условиях переходил в *n*-пентан:

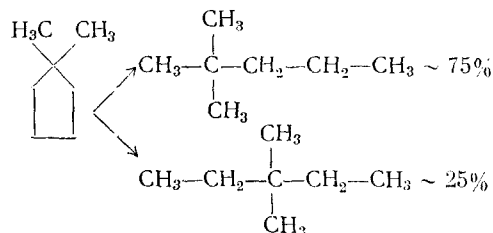


Эта работа повлекла за собой ряд других исследований, в которых факт гидрогенолиза пятичленного кольца полностью подтвердился. Вначале в этих работах только констатировался гидрогенолиз без детального исследования продуктов реакции, а, следовательно, и без выяснения того, какие связи разрываются предпочтительно. Был констатирован разрыв пятичленного кольца в метил-, этил- и *n*-пропилциклопентанах³⁴, в *n*-бутил-, втор.бутил- и изоамилциклопентанах^{35, 36}, в *n*-гексилциклопентане³⁶ и *n*-нонилциклопентане³⁸.

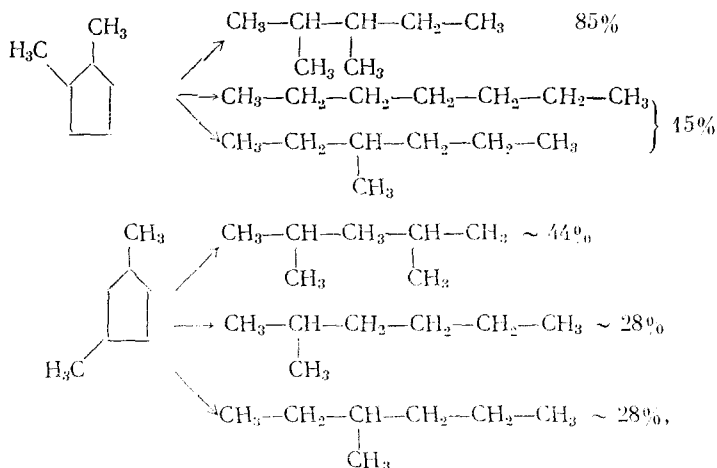
При помощи спектров комбинационного рассеяния и точной ректификации возникла возможность более глубокого изучения направления и кинетики реакции гидрогенолиза циклопентанов. Казанский, Соловова и Бажулин³⁹ уже в 1941 г., пользуясь этими методами, показали, что гидрогенолиз этил- и *n*-пропилциклопентанов проходит по всем пяти связям кольца, но с неодинаковой легкостью. Меньше всего образуется парафинов нормального строения, то есть связь в кольце рядом с заместителем оказывается наиболее прочной. Еще более определенные результаты получили Казанский и Румянцева⁴⁰ с метилциклопентаном:



Таким образом, легче всего разрываются связи 2—3 и 4—5, несколько труднее связь 3—4 (нельзя забывать, что такая связь в молекуле одна, а потому вероятность образования продуктов ее разрыва вдвое меньше, чем в случае связей 2—3 и 4—5) и особенно трудно — связи, расположенные рядом с метильной группой. Еще более затруднен разрыв связи 1—2 (или 1—5) в случае 1,1-диметилциклопентана⁴¹; закономерности в отношении остальных связей оказались аналогичными предыдущему случаю:

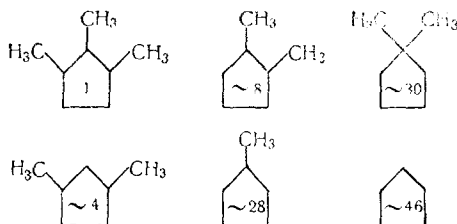


Эти закономерности подтвердились и в случае 1,2- и 1,3-диметилциклопентанов ⁴²,



а также 1,2,3-триметилциклопентана ⁴³, главным продуктом гидрогенолиза которого оказался 2,3,4-триметилпентан.

В ходе этих, уже довольно точных, исследований было замечено, что скорости гидрогенолиза изученных углеводородов сильно зависят от строения молекулы, уменьшаясь с увеличением числа связей кольца, экранированных метильными группами. Чтобы проверить эту закономерность, Казанский с сотрудниками изучили скорости гидрогенолиза ряда углеводородов циклопентанового ряда в сравнимых условиях ⁴². Оказалось, что если скорость гидрогенолиза 1,2,3-триметилциклопентана принять за единицу, то остальные скорости гидрогенолиза выразятся величинами, проставленными внутри колец:



Исследование кинетики гидрогенолиза циклопентана на платинированном угле было проведено Казанским и Булановой ⁴⁴. При пропускании циклопентана над таким катализатором активность последнего вначале довольно заметно снижается до некоторой определенной величины, после чего сохраняется постоянной, как бы стабилизируется. Создается впечатление, что активные центры платинированного угля неравноценны, и наиболее активные из них одновременно и наименее устойчивы. После их отравления поверхность катализатора становится

уже достаточно неизменной для проведения кинетических исследований. Казанский и Буланова показали, что энергия активации гидрогенолиза циклопентана составляет 35 ккал/моль.

Попытки Казанского и сотрудников найти другие катализаторы гидрогенолиза циклопентана при атмосферном давлении не дали положительных результатов. Палладий на угле оказался вовсе неактивным для этой реакции^{45, 46}. Никель на окиси алюминия или на кизельгуре, хотя и разрывает пятичленное кольцо, но одновременно вызывает значительное деструктивное гидрирование как исходного углеводорода, так и продуктов реакции с образованием метана и других низкомолекулярных углеводородов^{36, 40, 46}. Таким образом, пока только платина известна как селективный катализатор гидрогенолиза циклопентанов.

Что касается механизма рассматриваемой реакции, то в литературе имеются два предположения. Более раннее из них было высказано Раиком⁴⁷ с точки зрения мультиплетной теории Баландина. По Раику, циклопентан адсорбируется на поверхности катализатора ребром и взаимодействие с водородом происходит как типичная дублетная реакция. Однако при таком представлении остается непонятным, почему не подвергается гидрогенолизу и *n*-пентан или циклогексан, которые могут адсорбироваться на поверхности платины совершенно таким же способом и могли бы реагировать по тому же дублетному механизму.

Казанский, Либерман и Платэ⁴⁸ предложили другую схему, также опирающуюся на мультиплетную теорию. Легко представить, что молекулы углеводородов могут адсорбироваться на поверхности платины не только двумя, но и большим числом углеродных атомов. В частности, *n*-пентан и циклопентан могут адсорбироваться и всеми пятью атомами углерода. Если допустить, что атомы углерода адсорбируются в тех самых междузлиях решетки платины, куда стремится и атом платины при росте решетки кристалла, то в молекуле *n*-пентана при адсорбции всеми углеродными атомами расстояния между последними останутся неизменными и лишь валентные углы увеличатся до 120°. Между тем, деформация молекулы циклопентана при такой адсорбции будет гораздо больше: одна из пяти С—С-связей обязательно должна будет растянуться. Разрыв этой растянутой (а, следовательно, и ослабленной) связи и присоединение водорода происходит по дублетной схеме мультиплетной теории, но для достижения необходимой деформации молекулы последняя должна предварительно адсорбироваться на активном центре, представляющем собою полный секстет. Поэтому такая схема реакции получила название секстетно-дублетной.

В этом кратком обзоре дано далеко не полное изложение результатов исследования Казанским и его сотрудниками открытой им реакции гидрогенолиза пятичленного кольца. Более подробные сведения приведены в обзорной статье⁴⁹.

Шестичленное кольцо *циклогексановых* углеводородов неспособно к гидрогенолизу в присутствии платинированного угля. Высказывалось соображение, что это объясняется чисто кинетическими причинами: в условиях, в которых мог бы осуществиться гидрогенолиз циклогексанов, несравненно быстрее происходит дегидрогенизация циклогексанов в ароматические углеводороды. Поэтому предполагалось, что циклогексаны в реакционной зоне исчезают так быстро, что не успевают вступить в более медленную реакцию гидрогенолиза. Однако Казанский и Либерман⁵⁰ показали, что это предположение неверно. Они подвергали контакту с платинированным углем в большом избытке водорода при 300° 1,1-диметилциклогексан. Этот углеводород не подвергается дегидрогенизации так легко, как циклогексаны, не имеющие геминальной группировки, и в указанных условиях он превращался в ароматические углеводороды с большим трудом. И все же, хотя более 70% этого углеводорода оставалось неизменным, никаких признаков продуктов гидро-

генолиза не было обнаружено в катализате. Таким образом, неспособность циклогексановых углеводородов к гидрогенолизу связана с особенностями их строения.

Для *циклогептанов*, как и для циклогексанов, гидрогенолиз до сих пор не наблюдался.

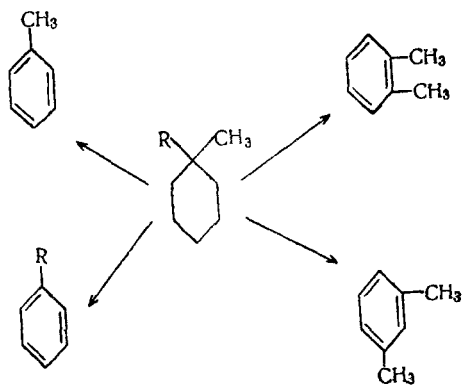
Гидрогенолиз цикланов, имеющих в кольце 8—10 углеродных атомов, до самого последнего времени не наблюдался. Лишь недавно Казанский, совместно с Хромовым, Шоковой и Стерным⁵¹, нашел, что в присутствии никеля на кизульгуре при сравнительно низкой температуре (200°) *циклооктан* дает довольно значительный выход *n*-октана.

Казанский и его сотрудники^{52, 53} показали, что *циклононан* и *циклодекан* в присутствии платинированного угля при температуре ~300° в большей или меньшей степени подвергаются гидрогенолизу с образованием соответствующего парафинового углеводорода нормального строения.

III. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЕМ-ДВУЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКСАНОВ НАД ПЛАТИНОВЫМ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫМ КАТАЛИЗАТОРАМИ

Ранее считали⁵⁴, что 1,1-диметилциклогексан в силу химической стойкости не способен претерпевать ароматизацию в условиях дегидрогенизационного катализа над платиной. Однако в 1947 г. Казанский и Либерман⁵⁰ показали, что 1,1-диметилциклогексан в присутствии платинированного угля при 300° превращается в толуол, *o*- и *m*-ксилолы. В дальнейшем Казанский, Хромов и их сотрудники подвергли эту реакцию более широкому исследованию. Совместно с Баленковой^{55, 56, 57} они изучали поведение ряда 1-метил-1-алкил- (или циклоалкил) циклогексанов над платинированным углем при 320°. Это исследование подтвердило относительную устойчивость ряда 1,1-диалкилциклогексанов к каталитическому воздействию платины. Большинство изученных углеводородов в этих условиях претерпевало превращение лишь на 40—60%.

Катализ 1,1-диалкилциклогексанов протекает с отщеплением одной из алкильных групп, и с образованием моноалкилбензолов; при этом преимущественно отщепляется меньший алкильный радикал. Способность к отщеплению у радикала с более сложной нормальной цепью углеродных атомов уменьшается по мере удлинения цепи. Наряду с моноалкилбензолами при катализе образуются также в небольшом количестве *o*- и *m*-ксилолы, по-видимому, за счет метилирования толуола:



где $R = C_2H_5$; C_3H_7 ; C_4H_9 .

Было показано также, что в реакции каталитической ароматизации 1,1-двузамещенных циклогексанов существенное значение имеет природа радикала, связанного с углеродным атомом кольца^{58, 59, 60}. 1,1-Двузамещенные циклогексаны с двумя смежными четвертичными атомами углерода, из которых один или оба находятся в шестичленном цикле (например, 1,1'-диметилдициклогексил, 1-метил-1-трет.-бутилциклогексан, 1,1'-диэтилдициклогексил), претерпевают ароматизацию легко и почти нацело. При этом с наибольшей легкостью происходит разрыв связи между четвертичными атомами углерода, что приводит к образованию толуола как основного продукта реакции, из двух первых углеводородов, и этилбензола — из 1,1'-диэтилдициклогексила.

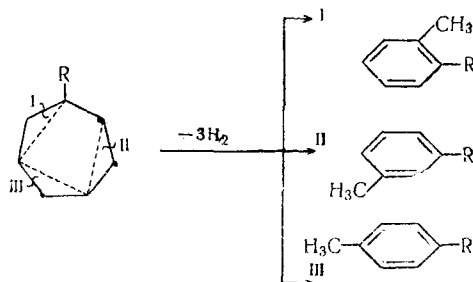
Казанским, Хромовым, Сеидовой⁶¹⁻⁶⁵ были изучены каталитические превращения ряда 1-метил-1-алкилциклогексанов на алюмосиликатном катализаторе при 500°. При этом протекали реакции гидрокрекинга, метилирования, дегидрогенизации, изомеризации шестичленного цикла в пятичленный и диспропорционирования водорода. Основными продуктами каталитических превращений являлись ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы, триметилбензолы); в меньшем количестве образуются нафтенны с пяти- и шестичленными циклами. С увеличением числа углеродных атомов в алкильном заместителе в 1-метил-1-алкилциклогексанах глубина превращений углеводородов при катализе возрастает (с 42% для 1,1-диметилциклогексана до 84% для 1-метил-1-бутилциклогексана).

Каталитические превращения 1-метил-1-фенилциклогексана над алюмосиликатным катализатором протекают с большей легкостью. Уже при 350° этот углеводород в значительной части превращается в смесь ароматических углеводородов (бензол, толуол) и нафтеннов, среди которых преобладают моно- и диалкилциклопентаны.

IV. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СЕМИ — ДЕСЯТИЧЛЕННЫХ ЦИКЛАНОВ НАД ПЛАТИНИРОВАННЫМ УГЛЕМ

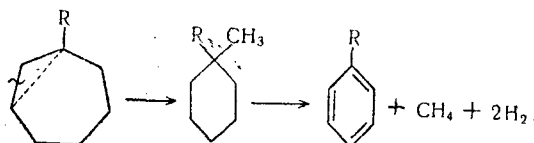
До настоящего времени каталитические превращения семи — десятичленных цикланов в условиях гидродегидрогенизационного катализа изучены мало, хотя исследование углеводородов этого типа представляет интерес в связи со способностью соединений с 8—12 углеродными атомами в цикле проявлять особые химические свойства (трансаннулярные реакции). Прелог исследовал поведение ряда цикланов такого типа в присутствии палладированного угля и показал, что в результате трансаннулярной циклизации получают ароматические углеводороды с конденсированными ядрами. Так, из циклодекана Прелог и Шенкер⁶⁶ получили нафталин и азулен. Однако они исследовали продукты реакции только ароматической природы. Гораздо более полными в этом отношении являются исследования Казанского и его школы по контактными превращениям циклоалканов с числом углеродных атомов кольца более шести в присутствии платинированного угля и некоторых других катализаторов. О гидрогенолизе таких циклов уже было рассказано; здесь будет сообщено о других контактных превращениях, найденных в ходе этих работ.

Казанский, Хромов и Баленкова^{67, 68, 69} изучали поведение ряда алкил-, циклоалкил- и арилциклопентанов в условиях дегидрогенизационного катализа над платинированным углем. При проведении алкилциклопентанов (где алкил — метил, этил, *n*-пропил, *n*-бутил) над платинированным углем при 320° семичленный цикл изомеризуется в шестичленный с образованием изомерных метилалкилциклогексанов, а далее в результате дегидрогенизации образуется смесь *o*-, *m*-, и *p*-метилалкилбензолов (с преобладанием *o*-изомера):



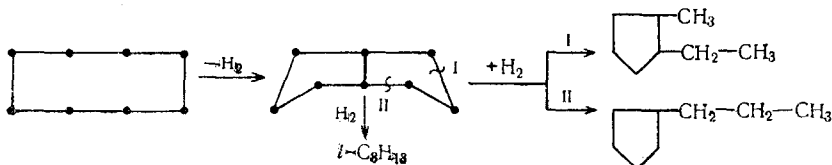
где $R = \text{CH}_3$; C_2H_5 ; C_3H_7 ; C_4H_9 .

Новым интересным наблюдением является образование в этих условиях 1-метил-1-алкилциклогексанов, которые частично превращаются в алкилбензолы, а в главной массе остаются неизменными и могут быть выделены из катализатора.



С усложнением радикала в алкилциклогептанах (от C_1 до C_4) выход соответствующих 1-метил-1-алкилциклогексанов увеличивается (от 21 до 29% от веса катализатора), что связано с возрастанием стойкости 1-метил-1-алкилциклогексанов к каталитическому воздействию платины с усложнением алкильных заместителей.

Казанский, Хромов и Шюкова изучали поведение циклооктана в присутствии некоторых катализаторов гидро- и дегидрогенизации: платинированного или палладированного угля⁷⁰, никеля, отложенного на кизельгуре⁵¹, и алюмохромового катализатора⁷¹. Основной реакцией, протекающей при превращениях циклооктана над платинированным углем при 310° (без газа-носителя) является трансаннулярная C_5 -дегидроциклизация* циклооктана с образованием *цис*-бицикло-[0,3,3]-октана (*цис*-пенталана). В меньшем количестве при этом образуются продукты гидрогенолиза одного и двух пятичленных колец в пенталане. Количество продуктов гидрогенолиза резко увеличивается при проведении реакции в токе водорода.



Чтобы подавить гидрогенолиз образующегося пенталана, был взят железоплатиновый катализатор, на котором, как будет показано ниже, гидрогенолиз циклопентанов сильно подавляется. На этом катализаторе в тех же температурных условиях выход пенталана увеличивается до 75%. Столь высокий выход *цис*-пенталана позволяет предложить этот метод для препаративного синтеза столь труднодоступного углеводорода.

Над 50%-ным никелем на кизульгуре, циклооктан при 200° в токе водорода реагирует в основном в трех направлениях: 1) гидрогенолиз

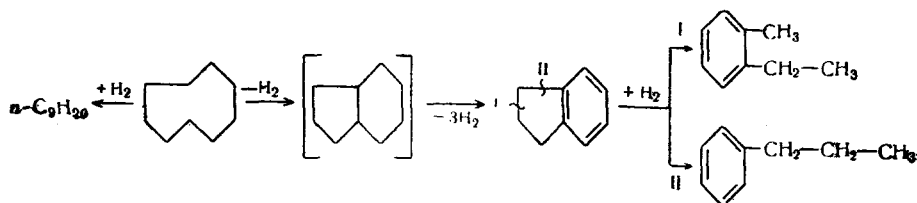
* Т. е. дегидроциклизация с образованием пятичленного кольца (см. ниже в разделе о дегидроциклизации).

циклооктана в *n*-октан; 2) трансаннулярная C_5 -дегидроциклизация циклооктана, приводящая к *цис*-пенталану; 3) постадийная изомеризация циклооктана в углеводороды с семи-, шести- и пятичленными кольцами. На количественные соотношения продуктов реакции существенно влияет температура опыта: при 200° в заметной степени протекает гидрогенолиз циклооктана до *n*-октана, а при 250° — преобладает реакция C_5 -дегидроциклизации с образованием *цис*-пенталана.

При пропускании циклооктана над алюмохромовым катализатором при 420° в токе водорода образуются *цис*-пенталан, этилбензол, *о*-, *т*-, и *р*-ксилолы. Образование каждого из этих углеводородов, по мнению авторов, связано с трансаннулярной дегидроциклизацией циклооктана.

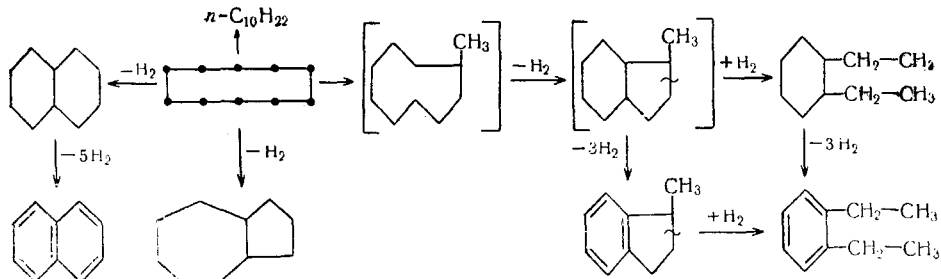
• Казанский, Хромов и Баленкова⁵² изучали поведение циклононана над платинированным углем при 300° и установили, что в результате реакции трансаннулярной дегидроциклизации циклононана образуется гидриндан, который далее дегидрируется в индан, а последний за счет гидрогенолиза пятичленного цикла частично превращается в *о*-метилэтилбензол и *n*-пропилбензол.

Кроме того, как уже указывалось, происходит непосредственный гидрогенолиз девятичленного цикла в *n*-нонан (7% от веса катализата).



Казанский с соавторами⁵³ исследовали поведение циклодекана в тех же условиях опыта и установили, что каталитические превращения этого циклана также сопровождаются процессами дегидрогенизации, гидрогенолиза и изомеризации цикла. В результате трансаннулярной C_6 -дегидроциклизации циклодекана, протекающей через первоначальную стадию образования декалина, получается нафталин, являющийся одним из основных продуктов катализа. Трансаннулярная C_5 -дегидроциклизация циклодекана приводит к *цис*-декагидроазулену — бициклическому углеводороду с пяти- и семичленными кольцами. В результате непосредственного гидрогенолиза из циклодекана образуется *n*-декан. Часть циклодекана, по-видимому, в процессе катализа изомеризуется в метилциклононан, который в результате трансаннулярной дегидроциклизации превращается вначале в α -метилгидриндан, а затем в α -метилиндан. Пятичленный цикл в большей части образовавшихся α -метилгидриндана и α -метилиндана претерпевает далее гидрогенолиз и образуются 1,2-диэтилциклогексан и *о*-диэтилбензол, в сумме составляющие значительную часть катализата. Азулен в присутствии платинированного угля в пределах изученных температур не образуется.

Изложенные выше данные о превращениях циклодекана могут быть представлены следующей схемой:



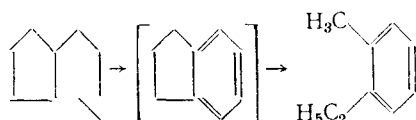
V РЕАКЦИИ ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОВ

В настоящее время известны два типа реакций дегидроциклизации углеводов, т. е. такого их каталитического превращения, при котором открытая цепь углеродных атомов замыкается в цикл с отщеплением водорода. Эта открытая цепь может принадлежать либо углеводороду жирного ряда, либо являться достаточно длинной боковой цепью циклического углеводорода, например алкилбензола. Хронологически первым типом дегидроциклизации является ароматизация алифатических углеводов (или циклических с достаточно длинными боковыми цепями), названная, по предложению Казанского и Либермана^{72, 73}, C_6 -дегидроциклизацией, — по числу углеродных атомов, входящих в возникающий цикл. Вторым типом является C_5 -дегидроциклизация (по терминологии тех же авторов), приводящая к углеводородам с пятичленным циклом, например к образованию циклопентановых углеводов из парафиновых.

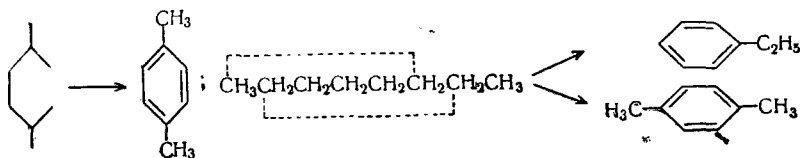
1. C_6 -ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИЯ

Ароматизация парафиновых углеводов, открытая четверть века назад одновременно и независимо в трех лабораториях Советского Союза^{74, 75, 76}, сразу же заинтересовала химиков разных стран и послужила в дальнейшем предметом многочисленных исследований у нас и за рубежом.

Открытие ароматизации парафиновых углеводов на платинированном угле — закономерный результат исследований реакции гидрогенолиза циклопентановых углеводов. В продуктах гидрогенолиза бутилциклопентана, как это выяснили Казанский и Платэ⁷⁴, были обнаружены ароматические углеводороды, которые отсутствовали при аналогичных реакциях низших гомологов циклопентана. Анализ всех найденных факторов приводил к выводу, что в условиях опыта протекает замыкание шестичленного цикла с образованием бензольного кольца:



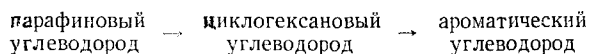
Для подтверждения возможности замыкания цикла над платинированным углем были пропущены диизобутил и *n*-октан, которые дали соответствующие ароматические углеводороды с тем же числом атомов углерода в молекуле, что и исходные парафины. В первом случае был получен *p*-ксилол, во втором — этилбензол и *o*-ксилол, так как для октана имеется две возможности замыкания цикла:



Затем ароматизации на платинированном угле был подвергнут ряд других парафиновых углеводов^{77, 78} нормального и изо-строения при 260—315°.

На окиси хрома при 450—470° ароматизация парафиновых углеводов была открыта Молдавским и Камушер⁷⁵ и на хромо-медно-фосфатом катализаторе при 500—550° Каржевым, Северьяновой и Сновой⁷⁶. На окисных катализаторах ароматизация сопровождается

побочными реакциями, включая крекинг и коксообразование. Отсутствие деструкции при реакциях, протекающих на платиновом катализаторе, сделало его удобным объектом изучения механизма каталитических превращений углеводородов, в том числе реакции дегидроциклизации, чему посвящены были последующие работы в этой области Казанского совместно с Либерманом. На примере диизобутила⁷⁹ было показано, что на платинированном угле энергия активации C_6 -дегидроциклизации и дегидрогенизации циклогексана практически одинаковы (16,3 и 16,1 ккал/моль). Однако скорость второй реакции значительно больше, что можно объяснить большим числом активных центров, на которых протекает вторая реакция. При последующем изучении механизма дегидроциклизации⁸⁰ было доказано, что на платинированном угле реакция дегидроциклизации идет в две стадии:



Это подтверждается тем, что в продуктах ароматизации 3,3-диметилгексана был обнаружен 1,1-диметилциклогексан, который претерпевает дальнейшие превращения, изученные ранее⁵⁰.

После первых же исследований ароматизации парафиновых углеводородов стала вырисовываться практическая ценность этой реакции, открывавшей возможности промышленного получения разнообразных ароматических углеводородов. Поэтому Б. А. Казанский с группой сотрудников в 1938—1939 гг. предпринял широкое обследование большого числа (свыше 30) катализаторов, состоящих из разных окислов (хрома, ванадия, урана, тория, алюминия и др.). Были получены значительные выходы ароматических углеводородов^{81–86} из фракций синтина, состоящих из алифатических углеводородов. Эта серия работ явилась одним из первых исследований по подбору катализаторов ароматизации и позволила выяснить роль отдельных окислов и большое влияние носителей (окись алюминия, силикагель, активированный уголь, прокаленная окись хрома) в формировании дегидроциклизирующего катализатора. При изучении ториевых катализаторов (на окиси алюминия и активированном угле) было обнаружено промотирование гетерогенного катализатора продуктом каталитического превращения, образующимся в процессе работы коксом.

Во всех других случаях как в этих работах, так и в последующих исследованиях, приходилось сталкиваться с более обычным явлением отравления катализаторов дегидроциклизации коксом, отлагающимся на их поверхности.

Последнее явление было более подробно рассмотрено в работе⁸⁷, посвященной изучению влияния величины давления при прессовании алюмомолибденового катализатора на его свойства. Выяснилось, что по мере увеличения давления прессования с 2000 до 20 000 атм. производительность катализатора (выход ароматики на единицу объема катализатора в час) слегка возросла, хотя удельная активность (выход ароматики на единицу веса) упала, так как повысился насыпной вес катализатора. То же происходило и при дегидрировании циклогексана. Отравление катализатора коксом в процессе дегидроциклизации уменьшается по мере роста давления прессования.

В последнее время были вновь подробно исследованы активные алюмохромовые катализаторы. При этом было выяснено⁸⁸, что на активном катализаторе, дающем при 515° до 70% ароматики из гептана и способном активно работать без регенерации до 24 часов, реакция дегидроциклизации протекает не в кинетической области. Введение в катализатор различных щелочных и щелочно-земельных элементов позволило выявить существенную разницу в активности разных образцов, как это

следует из работ Казанского совместно с Розенгартом и Кузнецовой^{89, 90}. Большинство этих элементов (за исключением лития, бериллия и магния) промотируют алюмохромовый катализатор в реакциях дегидрогенизации циклогексана и дегидроциклизации *n*-гептана. Максимальное промотирующее действие среди элементов первой группы в реакции дегидроциклизации отмечено у рубидия, среди элементов второй группы — у стронция. Противоположное действие оказала добавка калия к катализатору, состоящему из чистой окиси хрома⁹¹. Введение этого элемента (0,23 вес. % K_2O) подавило реакцию дегидроциклизации *n*-гептана и дегидрогенизации циклогексана, но всего лишь в 2,5 раза уменьшило выход ароматики из гептена-1. Такое же действие оказала добавка эквивалентного количества фосфорной кислоты. Совокупность найденных факторов заставляет предположить, что введение этих добавок в хромовый катализатор влияет на первую стадию каталитического процесса — хемосорбцию насыщенных углеводов на окиси хрома.

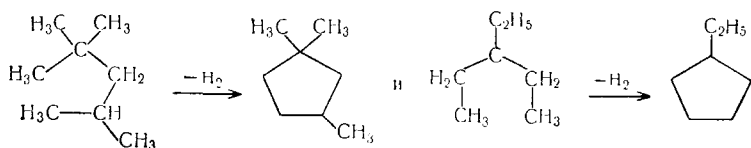
Возрастающая потребность нефтехимической промышленности в бензоле и наличие больших ресурсов *n*-гексана в нефтяных месторождениях Советского Союза сделали актуальным процесс получения бензола дегидроциклизацией нефтяного гексана. Изучению этого вопроса были посвящены работы Казанского совместно с Дорогочинским, Розенгартом, Лютером и Митрофановым⁹². Аналогично гептану, чистый *n*-гексан при 550° давал высокий выход бензола в течение 24 часов непрерывной, без регенерации, работы. Ароматизация бензиновых фракций осложнялась присутствием изогексанов и метилциклопентана, снижавших выход бензола и приводивших к усиленному коксообразованию. Эти работы позволили оценить роль отдельных компонентов в процессе ароматизации узких фракций, выделенных из бензина, и показали полную возможность и целесообразность получения бензола на алюмохромовом катализаторе из гексановых фракций прямогонных бензинов. Попутно были расширены сведения о реакции дегидроциклизации. Так, оказалось, что между выходом бензола и кокса имеется для данного катализатора постоянное соотношение в широком диапазоне температур и скоростей пропускания гексана.

2. C_5 -ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИЯ

Реакция C_5 -дегидроциклизации парафиновых углеводов в присутствии платинированного угля была открыта Казанским, Либерманом и сотрудниками в 1953 г. в ходе одного из исследований, связанных с разработкой комбинированного метода анализа бензинов, о котором подробнее речь идет ниже. В ходе такого анализа необходим катализатор, который мог бы избирательно дегидрировать циклогексановые углеводороды в ароматические. Для этой цели был предложен платинированный уголь с некоторыми добавками, подавлявшими гидрогенолиз циклопентанов. Однако имелись опасения, что этот катализатор может оказаться недостаточно селективным. Действительно, еще в 1937 г. Юрьев и Павлов⁹³ наблюдали превращение *n*-октана в смесь изооктанов при пропускании в его атмосфере водорода над платинированным углем при 310°. Проведенная Казанским с сотрудниками⁹⁴ проверка показала, что в условиях комбинированного метода *n*-гептан и *n*-октан не изменяются, но в более жестких условиях (310°, объемная скорость 0,2 час⁻¹) они подвергаются конверсии. Среди продуктов конверсии были обнаружены гомологи циклопентана.

До этой работы в литературе имелось лишь очень немного данных о возможности циклизации парафинов в циклопентаны. Н. И. Шуйкин с сотрудниками⁹⁵ высказал предположение о возможности циклизации *n*-пентана в циклопентан на алюмо-хромо-магниевом катализаторе, но

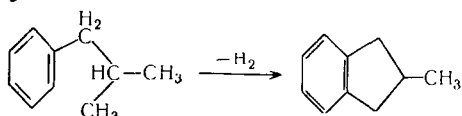
оно было экспериментально подтверждено ими лишь много позже. Был обнаружен⁹⁶ цикlopentan в весьма сложной смеси, полученной под давлением до 300 ат и 450—480° из *n*-пентана; однако сложность смеси не позволяла утверждать, что цикlopentan является первичным продуктом. Поэтому упомянутое выше наблюдение Казанского и других исследователей требовало более надежного подтверждения. Оно было получено Казанским и Либерманом с сотрудниками на примере 2,2,4-триметилпентана^{97, 98} и 3-этилпентана⁹⁹, которые особенно удобны в том отношении, что каждый из них должен давать только один продукт циклизации:



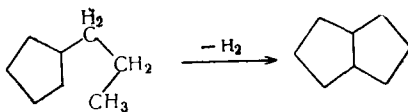
Поэтому природу продуктов реакции удалось идентифицировать не только спектроскопически, но и путем выделения продуктов циклизации в индивидуальном виде.

В этих и последующих исследованиях с парафинами нормального строения^{100, 101}, а также другими разветвленными парафинами¹² было показано, что труднее всего циклизуется *n*-пентан, несколько легче — другие *n*-алканы, а лучше всего сильно разветвленные парафины, в особенности 2,2,4-триметилпентан. При этом во всех случаях образовались только те цикlopentanты, которые и должны были получаться без изомеризации углеродного скелета.

Дальнейшие исследования Казанского, совместно с Либерманом и Брагиным, показали, что к С₅-дегидроциклизации способны не только парафины, но и алкилбензолы, превращающиеся в индан и его гомологи, например^{102, 103}:



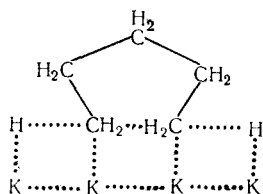
Аналогично ведут себя и алкилциклопентаны^{101, 104}:



В дальнейшем, Казанский с сотрудниками¹⁰⁵ показали, что С₅-дегидроциклизация протекает по нулевому порядку, а ее энергия активации для парафинов любого строения — от нормальных до сильно разветвленных — одинакова и составляет 20 ккал/моль. Для алкилбензолов она больше на 7,5 ккал/моль.

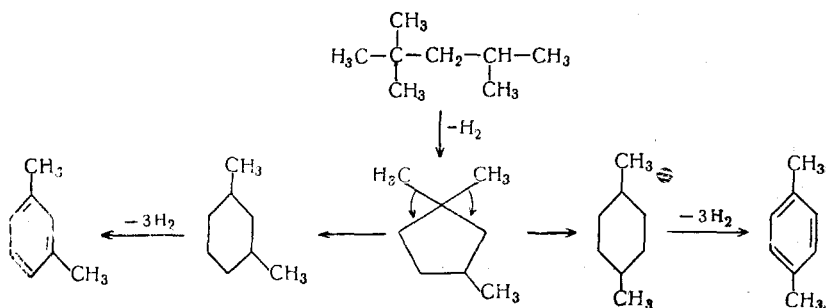
Все эти факты привели Казанского и Либермана⁷³ к ряду соображений о механизме реакции С₅-дегидроциклизации. Во-первых, легче всего реакция протекает с теми углеводородами, у которых переход от наиболее устойчивой конформации к конформации, самой благоприятной для С₅-дегидроциклизации, происходит с небольшой затратой энергии, т. е. практически с небольшим числом энергетически невыгодных поворотов. Так, у 3-этилпентана нужен поворот лишь вокруг одной

связи на 120° , а у 2,2,4-триметилпентана даже только на 60° , тогда как у *n*-алканов нужны два одновременных поворота по 120° . Соответственно этому, выходы цикlopентанов (в одинаковых условиях) возрастают при переходе от *n*-алканов (3—4%) к 3-этилпентану (12%) и 2,2,4-триметилпентану (40%). Во-вторых, по мнению авторов, реакция C_5 -дегидроциклизации проходит через своеобразное циклическое переходное состояние, в котором участвуют также и атомы катализатора:

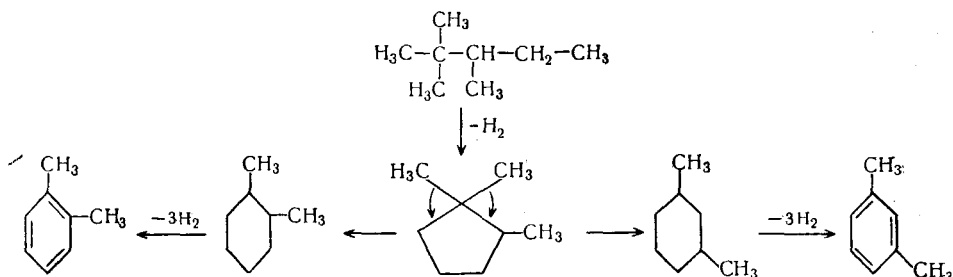


При этом все пять атомов углерода образующегося цикла располагаются на секстете платинового катализатора. Таким образом, как и при гидрогенолизе цикlopентана, реакция идет по секстетно-дублетной схеме.

✓ При циклизации парафинов, имеющих пять углеродных атомов в самой длинной цепочке, в присутствии платнированного угля всегда получаются в некотором количестве ароматические углеводороды. Было показано ⁷², что они образуются путем расширения кольца цикlopентанов, за счет геминальных метильных групп и последующей дегидрогенизации. Действительно, из 2,2,4-триметилпентана и из 1,1,3-триметилциклопентана получают примерно поровну *m*- и *p*-ксилолы:

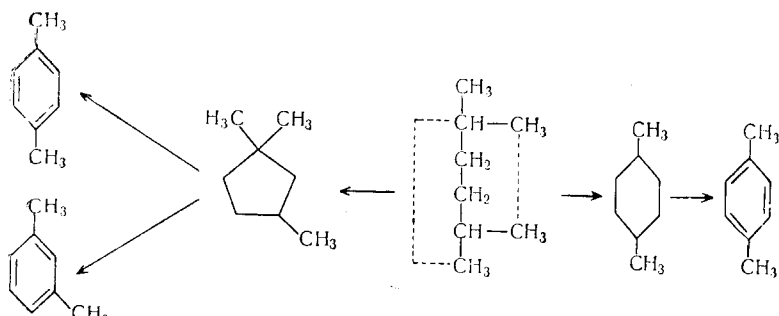


тогда как 2,2,3-триметилпентан дает *o*- и *m*-ксилолы:



Эти факты дали возможность установить, что при наличии цепочки из шести углеродных атомов ароматика образуется путем прямой C_6 -дегидроциклизации, а не через промежуточное образование пятичленного кольца. Так, из диизобутила в первом случае должен получаться

p-ксилол, а во втором случае — примерно равные количества *m*- и *p*-ксилолов:



Фактически, полученная из диизобутила ароматика состояла на 96% из *p*-ксилола и 4% *m*-ксилола. Таким образом, реакции C_5 - и C_6 -дегидроциклизации протекают независимо и параллельно.

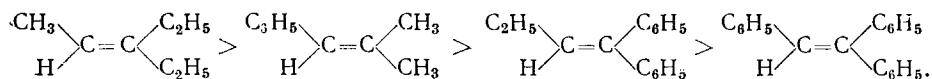
VI. НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ И ДЕГИДРИРОВАНИЯ

В этой области органической химии проведено огромное число различных исследований, даже краткий обзор которых в рамках данной статьи был бы невозможен. Поэтому мы коснемся здесь только некоторых наиболее важных исследований Б. А. Казанского и его школы.

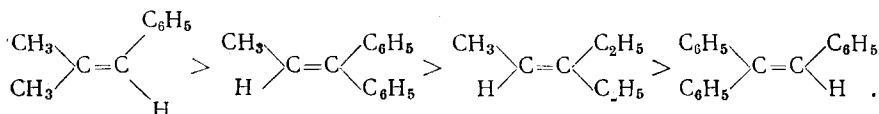
1. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Большое внимание в работах Б. А. Казанского на протяжении последних двадцати лет уделялось вопросам каталитического гидрирования моно- и полинепредельных углеводородов в жидкой фазе при атмосферном давлении и комнатной температуре. Изучалось влияние строения исходного углеводорода и влияние природы катализатора на скорость и избирательность гидрирования.

Совместно с Татевосяном было проведено гидрирование в присутствии платиновой и палладиевой черни четырех олефинов общей формулы $\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix} > C=C < \begin{matrix} R''' \\ H \end{matrix}$. Было показано, что в присутствии платины¹⁰⁶ скорость гидрирования падает в ряду:



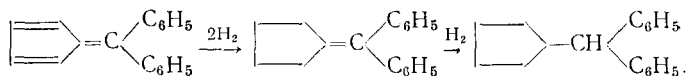
В присутствии палладия¹⁰⁷, наоборот, моно- и дифенилированные этилены гидрируются с большей скоростью, чем метилдиэтилэтилен. Однако и здесь дальнейшее накопление фенильных групп ведет к понижению скорости гидрирования:



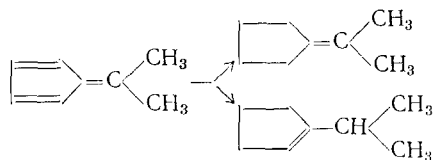
Аналогично палладию¹⁰⁸ ведет себя и никель.

Влияние природы заместителей при двойной связи и влияние природы катализатора отчетливо проявлялось также в реакции гидрирования фульвенов $\begin{matrix} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \end{matrix} > C=C < \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}$. Так, дифенилфульвен в присутствии пла-

тины, а особенно палладия¹⁰⁹ и никеля¹¹⁰ быстро присоединяет две молекулы водорода к двум двойным связям пятичленного кольца, третья же молекула присоединяется гораздо медленнее, что позволяет выделить промежуточный продукт реакции:



В случае алкильных заместителей гидрирование идет менее избирательно и из диметилфульвена при присоединении двух молекул водорода получается уже не один, а два продукта реакции¹¹¹:



Среди химиков долгое время не было единого мнения о том, как присоединяется водород к системе сопряженных двойных связей. Лебедев¹¹² наметил четыре типа присоединения первой молекулы водорода в зависимости от строения диенов: 1) избирательное 1,4-присоединение; 2) неизбирательное 1,2-, 3,4- или 1,4-присоединение; 3) неизбирательное присоединение сразу по обоим двойным связям; 4) 1,2- или 3,4-присоединение, 1,4-присоединение совсем нет. Все детально изученные Лебедевым соединения относились к типу 2.

Казанский и Попова^{113, 114, 115}, предприняв гидрирование диенов, предположительно отнесенных Лебедевым к типу 1 (2,5-диметилгексадиен-2,4) или типу 4 (гексадиен-2,4 и 2-метилгексадиен-2,4) в присутствии платины, палладия и никеля, показали, что эти диены в действительности относятся к типу 2. Кроме того, всегда происходит одновременное присоединение двух молей водорода. Строение диенов оказывает большое влияние на количественное соотношение различных направлений присоединения водорода. Влияние это зависит от применяемого катализатора¹¹³⁻¹¹⁷, наименее избирательной оказалась платина.

Кроме того, было показано, что в присутствии палладия двойная связь в промежуточно образующихся моноолефинах может мигрировать. Это приводит к образованию смеси моноолефинов при присоединении только одного моля водорода¹¹⁸. На никеле такая изомеризация происходит лишь в незначительной степени¹¹⁹, а на платине ее совсем нет¹²⁰.

Все это говорит о том, что в присутствии палладия реакция перемещения двойной связи, несомненно, влияет на состав продуктов гидрирования и на кинетику гидрирования, поэтому выводы о связи между строением гидрируемого соединения и направлением и скоростью гидрирования должны делаться с учетом этих возможных осложнений.

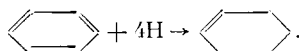
2. ВОССТАНОВЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ И ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ВОДОРОДОМ «В МОМЕНТ ВЫДЕЛЕНИЯ»

Долгое время было принято считать, что водород «в момент выделения» присоединяется только к многоядерным ароматическим углеводородам, но не присоединяется к бензолу и его гомологам, и что такой водород не восстанавливает изолированной двойной связи в непредельных углеводородах.

Важная роль в установлении истинных закономерностей присоединения водорода «в момент выделения» к ненасыщенным соединениям принадлежит Б. А. Казанскому и его ученикам.

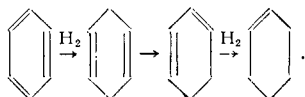
В 1916 г. Думанский и Зверева¹²¹ заметили, что при действии аммиака на металлический кальций, находящийся в среде бензола, последний присоединяет водород, образуя «дигидробензол».

Казанский и Смирнова¹²² исследовали эту реакцию более подробно и показали, что бензол и толуол легко присоединяют две молекулы водорода, выделяющиеся при разложении аммиаката кальция, образуя циклены:

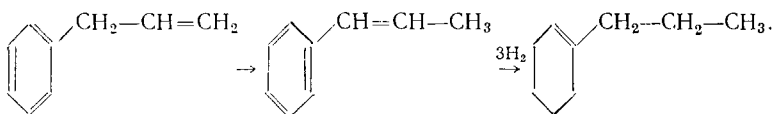


Позднее Казанский и Глушнев детально изучили восстановление этилбензола, *о*-, *т*- и *р*-ксилолов, тетралина, мезитилена, стирола, пропилбензола и аллилбензола, гексааммиакатом кальция и аммиакатами стронция, бария и лития^{123–125}. Во всех случаях основными продуктами реакции были соответствующие циклены.

Изучая механизм этой реакции, Казанский и Глушнев¹²⁴ показали, что в процессе восстановления происходит перемещение кратных связей в диолефиновых углеводородах с образованием сопряженной системы, к которой водород присоединяется в положение 1,4:

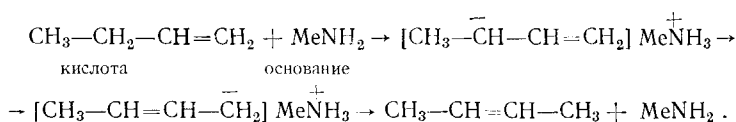


Перемещение кратных связей было исследовано на многих соединениях (алифатических и циклических) с изолированными двойными связями, которые при восстановлении гексааммиакатом кальция вели себя как соединения с сопряженной системой двойных связей. При восстановлении пропил- и аллилбензолов был получен один и тот же продукт реакции 1-пропилциклогексен-1:



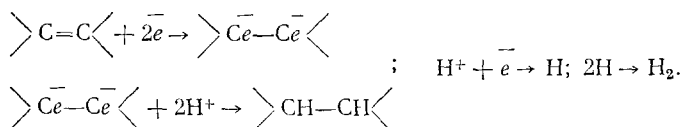
Позже Казанский и Гостунская, исследуя закономерности присоединения водорода «в момент выделения» к диеновым углеводородам с сопряженной системой двойных связей^{126–128} показали, что в присутствии гексааммиаката кальция присоединение водорода происходит не только в положение 1,4, но и в положения 1,2 и 3,4 сопряженной системы двойных связей, так же, как и в случае других восстанавливающих систем^{128–130}. Оказалось, что изомеризирующим агентом является не сам гексааммиакат кальция, а продукт его распада — амид кальция¹³¹, который легко изомеризует не только диеновые, но и моноолефиновые углеводороды^{131–135}.

В паровой фазе эта реакция является каталитической и для нее был предложен механизм^{12, 133, 134}, согласно которому восстановление имеет кислотно-основной характер и протекает с образованием промежуточного карбаниона:



В дальнейшем выяснилось^{136–139}, что при многократном проведении реакции восстановления моноолефинов гексааммиакатом кальция про-

исходит частичное образование парафиновых углеводородов. В связи с этим был предложен механизм восстановления ненасыщенных соединений водородом «в момент выделения», согласно которому эта реакция имеет ионный характер и протекает в несколько стадий. В щелочной среде первой стадией реакции является присоединение электронов к углерод-углеродной связи, а второй — присоединение протонов; образование свободного водорода при этом является параллельной реакцией, конкурирующей с реакцией восстановления:



Исследование восстановления моноолефинов с различным молекулярным весом и положением двойной связи щелочными металлами (K, Na и Li) в присутствии метилового, этилового и трет.-бутилового спиртов в жидком аммиаке показало, что активность исследованных металлов в реакции выделения свободного водорода из спиртов в жидком аммиаке изменяется в последовательности $\text{K} > \text{Li} > \text{Na}$, а восстанавливающая способность металлов — в обратном порядке. На скорость конкурирующих реакций влияет и кислотность спирта; количество свободного водорода повышается с увеличением кислотности спирта: $(\text{CH}_3)_3\text{COH} < \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} < \text{CH}_3\text{OH}$, а скорость восстановления увеличивается с понижением кислотности спирта, т. е. в обратном порядке. Полученные результаты подтверждают предложенную схему восстановления водородом «в момент выделения».

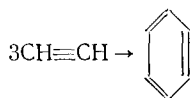
3. ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПАРАФИНОВ В ОЛЕФИНЫ

Это направление исследований, непосредственно связанное с запросами химической промышленности СССР, возникло в целях создания надежного, активного и стойкого катализатора для превращения изопентана в амилены — промежуточный продукт для получения изопрена. Такой алюмо-хромо-калиевый катализатор был разработан, и сведения о ходе дегидрирования изопентана на нем сообщены Казанским с сотрудниками в 1957 г.¹⁴⁰ В стационарных условиях процесс ведется при 550° в широком интервале объемных скоростей, и жидкий катализатор дегидрирования содержит до 58% непредельных соединений — главным образом изоамиленов. Выход олефинов составляет 45—49% на пропущенный изопентан, а селективность катализатора достигает 70—90%.

Так как при такой высокой температуре неизбежны побочные реакции (изомеризация, крекинг), то необходимо было разработать точную методику анализа сложных многокомпонентных катализаторов. Это было сделано с применением газо-жидкостной хроматографии¹⁴¹.

VII. РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Как и в предыдущем разделе, здесь будут рассмотрены лишь некоторые работы Б. А. Казанского, касающиеся этого вопроса. Интересно отметить, что первая его исследовательская работа относится к этому разделу. В этой работе, проведенной под руководством Н. Д. Зелинского, было найдено¹⁴², что ацетилен уплотняется в ароматические углеводороды при 650° в присутствии активированного угля, причем в продуктах реакции преобладает бензол (~70% от исходного ацетилена):



Казанскому принадлежат работы и в области полимеризации олефиновых углеводородов — изобутилена, бутена и этилена. В совместной работе с Розенгартом¹⁴³ было показано, что в присутствии гидроалюмосиликатных катализаторов происходит полимеризация изобутилена с образованием димеров и высших полимеров. Максимальный выход димеров получен при 200°, а высших полимеров — при комнатной температуре. Повышение температуры способствует также процессам изомеризации, вследствие чего образуется не только 2,4,4-триметилпентен, но и его структурные изомеры. При полимеризации бутена-1 последний изомеризуется в изобутилен и бутен-2, которые далее сополимеризуются в 2,3,4-триметилпентен.

В цикле работ (совместно с Эйдусом, Пузицким и Ершовым)¹⁴⁴ была исследована полимеризация этилена на ряде катализаторов (закись никеля на алюмосиликатах). Показано, что при атмосферном давлении и температурах 275—300° можно осуществить димеризацию этилена с образованием бутена-2. К этому разделу примыкают работы по каталитическому синтезу водородов из окиси углерода и водорода¹⁴⁵, в которых особое внимание было уделено подбору активных катализаторов для этого процесса, а также эффективных носителей для них из отечественного сырья. Были найдены добавки, снижающие в весьма значительной степени температуру восстановления катализаторов.

VIII. РЕАКЦИИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

В последнее десятилетие изучение влияния давления на скорость и направление реакций часто служило цели выяснения механизма исследуемого процесса. В работе Казанского с сотрудниками¹⁴⁵ было изучено влияние давления на скорость термического крекинга *n*-гексана и *n*-гептана. Оказалось, что в интервале давлений 300—3000 атм скорость термического крекинга исследованных углеводородов уменьшается с повышением давления. В то же время, по литературным данным, при более низких давлениях (до 10—20 атм) повышение давления, напротив, приводит к ускорению крекинга парафиновых углеводородов. Указанные закономерности влияния давления на скорость крекинга удалось объяснить на основании цепной схемы распада парафиновых углеводородов¹⁴⁷. По этой схеме, обрыв реакционных цепей при невысоких давлениях происходит преимущественно при взаимодействии более коротких (по сравнению с исходным углеводородом) радикалов; при высоких давлениях начинает преобладать обрыв цепей на «длинных» радикалах, что и приводит к наблюдаемому изменению знака эффекта давления. Таким образом, изучение влияния давления на скорость крекинга оказалось полезным для выяснения некоторых деталей радикально-цепного механизма этого процесса.

К интересным результатам привели исследования реакций изомеризации *n*-гексана¹⁴⁸ и метилциклопентана¹⁴⁹ в присутствии хлористого алюминия под давлением. В этих работах было найдено, что скорость изомеризации уменьшается по мере повышения гидростатического давления (или давления азота). Наблюдаемый эффект можно было объяснить, предположив, что процесс изомеризации включает стадию, сопровождающуюся значительным увеличением объема, и что равновесие в этой стадии реакции определяет скорость суммарного процесса. Такой стадией могла бы быть, как это впервые предположили еще в 1932 г. Зелинский и Турова-Поляк¹⁵⁰, реакция дегидрогенизации исходного углеводорода. В случае справедливости этого предположения следовало ожидать, что наиболее значительным должно быть торможение реакции, если давление создается водородом, так как при этом равновесие дегидрогенизации будет особенно сильно смещаться в сторону исходного

углеводорода. Опыты полностью подтвердили это ожидание. В последующих работах^{151, 152} было показано, что такой механизм изомеризации весьма вероятен и при осуществлении этого процесса в присутствии гетерогенных катализаторов.

Большой теоретический и практический интерес представляют исследования реакций деструктивной гидрогенизации. В работах Казанского и его сотрудников (см., например,¹⁵³) были изучены термические превращения углеводородов различных классов при высоком давлении водорода. На основании этих исследований была предложена радикально-цепная схема механизма гомогенного деструктивного гидрирования алкилароматических углеводородов, которая включает взаимодействие атома водорода с молекулой углеводорода, приводящее к отрыву всего алкильного радикала от ароматического ядра. Предположительный механизм этой реакции замещения: присоединение атома водорода к углеродному атому ароматического кольца, несущему алкильную группу, и последующая стабилизация образовавшегося радикала путем отщепления алкильной группы. В пользу такого предположения свидетельствует, в частности, тот факт, что повышение давления водорода приводит к значительному ускорению реакции отрыва всего алкильного радикала от молекулы алкилароматического углеводорода. В то же время отщепление метильной группы при термическом распаде метилциклопентана (то есть в случае, когда присоединение атома водорода к молекуле невозможно) не ускоряется с повышением давления водорода¹⁵⁴, что может также служить подтверждением изложенной выше схемы.

IX. СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ

Среди работ Б. А. Казанского и его школы значительное место занимает синтез углеводородов разных классов. Необходимость таких работ вытекала из всего направления его деятельности в области каталитических превращений углеводородов и по исследованию состава природных бензинов. Поэтому и синтезы углеводородов производились либо для изучения их химического поведения, о чем речь шла в предыдущих разделах, либо для выяснения их физических свойств (константы, связь последних со строением молекул, спектральные характеристики). Часто эти задачи решались параллельно.

В области синтеза для спектроскопических исследований ставилась двойная цель. Во-первых, получение совместно со спектроскопистами (Г. С. Ландсберг и его школа) большого набора спектров комбинационного рассеяния индивидуальных углеводородов, что дало бы возможность распознавать их потом по спектрам и анализировать количественно даже в сравнительно сложных смесях, например в бензиновых фракциях. Это определило необходимость синтеза не только ранее не описанных, но и многочисленных хорошо известных углеводородов. Во-вторых, эти исследования приводили к установлению спектроскопических закономерностей, характеризующих какой-либо определенный структурный признак.

Начатые еще в 1939 г. синтетические работы, в которых было получено ~200 углеводородов высокой степени чистоты, продолжают и в настоящее время. Они послужили основой для создания атласа, в который вошло почти 160 спектров¹⁵⁵. Остальные могут быть найдены в последующих публикациях^{101, 156–158}. На базе этой громадной работы был разработан комбинированный метод определения индивидуального углеводородного состава бензинов¹⁵⁵. Поиски спектроскопических признаков химического строения также в ряде случаев увенчались успехом. В частности, удалось найти признаки, позволяющие отличать *цис*-1,2- или *цис*-1,4-диалкилциклогексаны от их *транс*-стереоизомеров¹⁵⁶.

Требование высокой чистоты эталонных углеводов определило и ряд методических работ Казанского с сотрудниками по разделению и очистке углеводов ¹⁵⁹⁻¹⁶². Кроме того, для этой цели приходилось дорабатывать и дополнять известные пути синтеза или разрабатывать новые.

В рамках этой статьи нет возможности перечислить даже важнейшие из синтезированных углеводов и использованные для этого методы. Большое значение имеет получение индивидуальных *цис*- и *транс*-изомеров ди- и триалкилциклопанов. Были получены дифенил- и фенилциклопропилциклопропаны ²⁵⁻²⁷; 1,2-диметил-, 1,3-диметил-, метилэтил- и метил-*n*-пропилциклобутаны ¹⁶³ (это были первые разделенные на стереоизомеры диалкилциклобутаны); 1,2,3-триметил- и 1,4-диметил-2-этилциклопентаны ¹⁶⁴⁻¹⁶⁶ (первые разделенные на стереоизомеры триалкилциклопентаны), ряд 1,2- и 1,4-диалкилциклогексанов ¹⁶⁷, среди которых особо должны быть отмечены 1,4-дизопропилциклогексаны — первые представители 1,4-двузамещенных циклогексанов, у которых температуры кипения не подчиняются правилу Ауверса-Скита.

Можно смело сказать, что Б. А. Казанским и его школой впервые получено около половины всех известных в мировой литературе индивидуальных стереоизомерных углеводов.

Х. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА БЕНЗИНОВ

Среди различных методов, предназначенных для изучения индивидуального состава бензинов, в Советском Союзе большое значение приобрел комбинированный метод ¹⁵⁵, основывающийся на хроматографическом отделении ароматических углеводов от нефтяных и парафиновых, последующем аналитическом дегидрировании дезароматизированной части, затем хроматографировании катализата и, наконец, точной ректификации. При помощи высокоэффективной ректификационной колонки отбираются узкие фракции первичной и вторичной ароматики и парафиноциклопентановой части бензина. Отдельные узкие фракции обычно содержат от двух до четырех индивидуальных углеводов, легко идентифицируемых по спектрам комбинационного рассеяния света.

Этот метод был разработан в результате совместной деятельности Б. А. Казанского и Г. С. Ландсберга и их школ на основе синтетических и спектроскопических исследований, о которых речь шла выше. Первой работой, показавшей возможность успешного сочетания точной ректификации, дегидрогенизационного катализа и оптических средств, был анализ калинской нефти ¹⁶⁸. В дальнейшем при помощи тех же, но несколько уточненных приемов во время Отечественной войны был проведен анализ состава ряда немецких и американских авиационных бензинов и высокооктановых добавок ¹⁶⁹. В 1948 г. метод анализа бензинов был дополнен ¹⁵⁵ применением хроматографии на силикагеле, что позволило выделять ароматические углеводороды, и использованием нового катализатора для дегидрогенизации. Этот катализатор селективно дегидрировал циклогексаны, без разрыва кольца циклопентановых углеводов. Комбинированным методом удается расшифровать до 90 вес. % углеводородного состава бензинов, а бензин нефти Карамы (КНР) расшифрован даже на 93% ¹⁷⁰.

Комбинированный метод внедрен в практику работы различных институтов, в результате чего к настоящему времени изучен индивидуальный углеводородный состав 36 бензинов ¹⁷⁰⁻¹⁸⁸ прямой гонки нефтей Азербайджана, Башкирии, Казахстана, РСФСР (Майкопа и Сахалина), Татарии, Туркмении, Узбекистана и Китайской Народной Республики. Кроме того, упрощенным комбинированным методом изучено 15 бензинов Азербайджана ¹⁸⁹.

Комбинированный метод оказался применимым и для анализа бензинов термического и каталитического крекинга^{190–193} и других фракций нефтепродуктов вторичного происхождения^{194, 195}, содержащих непредельные углеводороды, которые были выделены и идентифицированы.

После внесения ряда методических изменений оказалось возможным применить комбинированный метод для анализа более высококипящих фракций (лигроинов и керосинов)^{177, 196–198}. Однако установление индивидуального состава выделенных узких фракций лигроина по спектрам комбинационного рассеяния света затруднено из-за отсутствия эталонных углеводов. Синтез необходимых углеводов потребовал бы огромной затраты сил и времени. Поэтому была сделана попытка установления уточненного узко-группового состава лигроина косцагыльской нефти¹⁹⁶ (т. кип. 150–250°) по линиям в молекулярных спектрах, характерным для определенных структурных признаков, например, характера цикла, числа и расположения боковых цепей, присутствия определенных структурных группировок (третичный, четвертичный атом углерода и т. д.). Так, для моно-, ди-, три- и тетраалкилбензолов имеются линии, характеризующие определенный тип замещения в бензольном ядре независимо от строения алкильной группы. Так как такие спектральные характеристические линии оказались более надежными и четкими для ароматических углеводов, то в исследованном лигроине удалось расшифровать на 70% ароматическую и на 50% гексагидроароматическую части.

Работа по установлению закономерностей в спектрах комбинационного рассеяния углеводов с температурой кипения лигроиновых и керосиновых фракций продолжается и в настоящее время.

* * *

25 апреля 1961 г. исполнилось 70 лет академику Борису Александровичу Казанскому. Свое 70-летие он встречает полный творческих сил и замыслов.

Б. А. Казанский окончил Московский государственный университет в 1918 г. и был оставлен Н. Д. Зелинским при кафедре органической и аналитической химии. В 1930 г. он был утвержден доцентом, а в 1935 г. доктором химических наук и профессором. С 1945 г. Б. А. Казанский сначала заместитель, а потом заведующий кафедрой химии нефти Московского университета, которую он занимал до 1960 г.

Б. А. Казанский работает в Институте органической химии Академии наук СССР почти с самого его основания — с 1935 г. Он возглавляет созданную им лабораторию каталитического синтеза. В 1943 г. Борис Александрович был избран членом-корреспондентом, а в 1946 г. — действительным членом Академии наук СССР. С 1954 г. он директор Института органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР.

Б. А. Казанский как ответственный редактор участвовал в издании трудов классиков отечественной химической науки: А. М. Бутлерова, Н. Д. Зелинского, А. Е. Арбузова. Под его редакцией вышел ряд книг и монографий.

Б. А. Казанский — активный организатор и участник многих химических совещаний, конференций и конгрессов. Он является членом Бюро Международного союза по чистой и прикладной химии.

Всегда требовательный к себе, к своему эксперименту и научным выводам, Б. А. Казанский привил это качество и своим ученикам. Он уделяет много внимания подготовке высококвалифицированных научных кадров, в частности, и для стран социалистического лагеря.

Б. А. Казанский награжден орденом Трудового Красного Знамени и орденом Ленина и удостоен Сталинской премии первой степени.

Глубокое знание и понимание важнейших проблем органической химии, большие организационные способности, творческая энергия Бориса

Александровича Казанского вселяют уверенность в том, что он во главе своей школы внесет еще большой вклад в советскую науку и в дело строительства коммунизма.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Willstätter, J. Bruce, Ber., **40**, 3979 (1907).
2. E. S. Corner, R. N. Pease, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **17**, 564 (1945).
3. J. Boeseken, O. B. Van der Welde, C. P. Mom, Rec. Trav. chim. Pays Bas, **35**, 282 (1916).
4. Н. М. Кижнер, ЖРХО, **44**, 165 (1912); **45**, 1770 (1913).
5. Н. М. Кижнер, ЖРХО, **45**, 987 (1913).
6. Н. А. Розанов, ЖРХО, **48**, 175 (1916).
7. Н. А. Розанов, ЖРХО, **61**, 2296 (1929).
8. С. Е. Раик, Уч. зап. МГУ, **71**, 65 (1941).
9. R. Fuson, глава из книги Gilman, Organic Chemistry, vol. 1, 101 (1945).
10. Я. М. Слободин, В. И. Григорьев, Я. Э. Шмуляковский, ЖОХ, **23**, 1480 (1953).
11. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, В. А. Оводова, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 878.
12. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, М. Ю. Лукина, И. В. Гостунская, Хим. наука и промыш., **2**, 172 (1957).
13. М. Ю. Лукина, С. В. Зотова, Б. А. Казанский, ДАН, **116**, 793 (1957).
14. М. Ю. Лукина, С. В. Зотова, Б. А. Казанский, ДАН, **127**, 341 (1959).
15. М. Ю. Лукина, С. В. Зотова, Б. А. Казанский, ДАН, **114**, 792 (1957).
16. М. Ю. Лукина, С. В. Зотова, Б. А. Казанский, ДАН, **123**, 105 (1958).
17. М. Ю. Лукина, С. В. Зотова, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 300.
18. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, Л. Г. Черкашина, там же, **1959**, 553.
19. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Там же, **1956**, 36.
20. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Там же, **1956**, 1102.
21. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, Л. Г. Сальникова, ДАН, **115**, 301 (1957).
22. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, И. Л. Сафонова, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 102.
23. C. A. Coulson, W. E. Moffit, Phil. Mag., **40**, 1 (1949).
24. A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc., **45**, № 314, 179 (1949).
25. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, И. Л. Сафонова, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1280.
26. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, М. Ю. Лукина, И. Л. Сафонова, Б. А. Казанский, Оптика и спектроскопия, **7**, 178 (1959).
27. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, И. Л. Сафонова, ДАН, **130**, 322 (1960).
28. М. Ю. Лукина, В. А. Оводова, Б. А. Казанский, ДАН, **97**, 683 (1954).
29. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, ДАН **74**, 263 (1950).
30. М. Ю. Лукина, Л. А. Нахапетян, Б. А. Казанский, ДАН, **127**, 567 (1959).
31. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, Л. А. Нахапетян, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 1421.
32. Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, ЖОХ, **4**, 168 (1934).
33. Б. А. Казанский, А. В. Коперина, М. И. Батуев, ДАН, **62**, 337 (1948).
34. N. D. Zelinsky, B. A. Kasansky, A. F. Plate, Ber., **68**, 1869 (1935).
35. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, ЖОХ, **7**, 327 (1937).
36. Б. А. Казанский, С. Р. Сергиенко, ЖОХ, **9**, 447 (1939).
37. А. Ф. Платэ, Изв. АН СССР, ОХН, **1941**, 206.
38. М. С. Эвентова, Учен. записки МГУ, **71**, 27 (1941).
39. Б. А. Казанский, О. П. Соловова, П. А. Бажулин, Изв. АН СССР, ОХН, **1941**, 107.
40. Б. А. Казанский, З. А. Румянцева, Там же, **1947**, 183.
41. Б. А. Казанский, З. А. Румянцева, М. И. Батуев, Там же, **1947**, 483.
42. Б. А. Казанский, З. А. Румянцева, М. И. Батуев, Там же, **1947**, 473.
43. Б. А. Казанский, А. В. Коперина, М. И. Батуев, Там же, **1948**, 503.
44. Б. А. Казанский, Т. Ф. Буланова, Там же, **1947**, 29.
45. Б. А. Казанский, Х. И. Арешидзе, Сообщения АН Грузинской ССР, **3**, 887 (1942).
46. Б. А. Казанский, Т. Ф. Буланова, ДАН, **62**, 83 (1948).
47. С. Е. Раик, Уч. записки МГУ, **71**, 72 (1941).
48. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, А. Ф. Платэ, ДАН, **57**, 571 (1947).
49. Б. А. Казанский, Усп. химии, **17**, 641 (1948).
50. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 265.
51. С. И. Хромов, Э. А. Шокова, Х. Е. Стерин, Б. А. Казанский, ДАН, **136**, 1112 (1961).

52. С. И. Хромов, Е. С. Баленкова, О. Е. Лишенок, Б. А. Казанский, ДАН, **135**, 110 (1960).
53. Б. А. Казанский, С. И. Хромов, А. Л. Либерман, Е. С. Баленкова, Т. В. Васина, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, ДАН, **135**, 76 (1960).
54. Н. Д. Зелинский, Н. Н. Дельцова, Бер., **56**, 1716 (1923).
55. С. И. Хромов, Е. С. Баленкова, Б. А. Казанский, ДАН, **96**, 95 (1954).
56. С. И. Хромов, Е. С. Баленкова, Б. А. Казанский, ДАН, **96**, 295 (1954).
57. С. И. Хромов, Е. С. Баленкова, П. А. Акишин, Б. А. Казанский, ДАН, **97**, 103 (1954).
58. С. И. Хромов, Е. С. Баленкова, Б. А. Казанский, Вестник МГУ, **1957**, № 6, 225.
59. С. И. Хромов, Д. А. Кондратьев, Е. С. Баленкова, Б. А. Казанский, ДАН, **109**, 109 (1956).
60. С. И. Хромов, Е. С. Баленкова, Н. А. Сеидова, Б. А. Казанский, Сборник рефератов VIII Менделеевского съезда Секция химии и хим. технологии топлива, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 51.
61. С. И. Хромов, Н. А. Сеидова, Б. А. Казанский, Е. Г. Трещова, Вестник МГУ, **1957**, № 5, 171.
62. С. И. Хромов, Н. А. Сеидова, Б. А. Казанский, Научн. докл. высшей школы, Химия и химич. технология, **1959**, № 1, 143.
63. Н. А. Сеидова, С. И. Хромов, Р. М. Гитина, Е. С. Баленкова, Е. Г. Трещова, Б. А. Казанский, ЖОХ, **29**, 2212 (1959).
64. Н. А. Сеидова, С. И. Хромов, Ч. Доржин, Е. С. Баленкова, Е. Г. Трещова, Б. А. Казанский, ЖОХ, **29**, 2219 (1959).
65. Б. А. Казанский, С. И. Хромов, Е. С. Баленкова, Н. А. Сеидова, Азербайджанский хим. журнал, **1959**, № 5, 3.
66. V. Pregel, K. Schenker, Helv. chim. Acta, **36**, 1181 (1953).
67. С. И. Хромов, Е. С. Баленкова, Б. А. Казанский, ЖОХ, **24**, 1360 (1954).
68. С. И. Хромов, Е. С. Баленкова, Б. А. Казанский, ЖОХ, **24**, 1562 (1954).
69. С. И. Хромов, Е. С. Баленкова, Б. А. Казанский, Вестник МГУ, **1960**, № 2, 36.
70. Б. А. Казанский, С. И. Хромов, Э. А. Шокова, Х. Е. Стерин, ДАН, **133**, 1090 (1960).
71. Э. А. Шокова, С. И. Хромов, Х. Е. Стерин, Б. А. Казанский, Нефтехимия, **1961**, № 1.
72. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Г. В. Лоза, Т. В. Васина, ДАН, **128**, 1188 (1959).
73. B. A. Kazansky, A. L. Liberman, Proceedings of the VIII International Petroleum Congress, Section IV, Paper 3, 29 (1959).
74. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, Бер., **69**, 1862 (1936); ЖОХ, **7**, 328 (1937).
75. Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер, ДАН, **1**, 343 (1936).
76. В. И. Каржев, М. Г. Северьянова, А. Н. Сиова, Хим. тв. топл., **7**, 282, 559 (1936).
77. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, ЖОХ, **9**, 496 (1939).
78. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, Э. Э. Гольдман, ДАН, **23**, 249 (1939).
79. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, ЖОХ, **9**, 1431 (1939).
80. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, М. И. Батуев, ДАН, **61**, 67 (1948).
81. Б. А. Казанский, ЖФХ, **14**, 1330 (1940).
82. Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, И. Б. Лосик, А. Ф. Платэ, С. Р. Сергиенко, ДАН, **27**, 444 (1940).
83. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, А. Ф. Платэ, С. Р. Сергиенко, Н. Д. Зелинский, ДАН, **27**, 447 (1940).
84. Б. А. Казанский, И. Б. Лосик, Н. Д. Зелинский, ДАН, **27**, 565 (1940).
85. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, Т. Ф. Буланова, Н. Д. Зелинский, ДАН, **27**, 658 (1940).
86. Б. А. Казанский, С. Р. Сергиенко, Н. Д. Зелинский, ДАН, **27**, 664 (1940).
87. Б. А. Казанский, О. Д. Стерлигов, М. Г. Гоникберг, А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 28.
88. М. И. Розенгарт, Б. А. Казанский, ДАН, **119**, 716 (1958).
89. Б. А. Казанский, М. И. Розенгарт, З. Ф. Кузнецова, ДАН, **126**, 787 (1959).
90. Б. А. Казанский, М. И. Розенгарт, З. Ф. Кузнецова, ДАН, **127**, 1228 (1959).
91. Б. А. Казанский, М. И. Розенгарт, Л. А. Фрейберг, ДАН, **134**, 1360 (1960).
92. Б. А. Казанский, А. З. Дорогоочинский, М. И. Розенгарт, А. В. Лютер, М. Г. Митрофанов, Кинетика и катализ, **1**, 294 (1960); **2**, № 1 (1961).
93. Ю. К. Юрьев, П. Я. Павлов, ЖОХ, **7**, 97 (1937).
94. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Т. Ф. Буланова, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, ДАН, **95**, 77 (1954).
95. Е. А. Тимофеева, С. С. Новиков, Н. И. Шуйкин, ДАН, **92**, 345 (1953).

96. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, Б. А. Кренцель, И. И. Толчинский, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 260.
97. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, ДАН, **95**, 281 (1954).
98. А. Л. Либерман, Т. В. Лапшина, Б. А. Казанский, ДАН, **105**, 727 (1955).
99. А. Л. Либерман, Т. В. Васина, Б. А. Казанский, ДАН, **117**, 430 (1957).
100. А. Л. Либерман, Г. В. Лоза, Чжан Мин-нань, Б. А. Казанский, ДАН, **120**, 789 (1958).
101. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Г. В. Лоза, И. М. Кузнецова, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1071.
102. А. Л. Либерман, О. В. Брагин, Б. А. Казанский, ДАН, **111**, 1039, (1956).
103. А. Л. Либерман, О. В. Брагин, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 879.
104. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, И. М. Кузнецова, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Г. В. Лоза, ДАН, **133**, 364 (1960).
105. А. Л. Либерман, О. В. Брагин, Чжан Мин-нань, Б. А. Казанский, ДАН, **129**, 578 (1959).
106. Б. А. Казанский, Г. Т. Татевосян, ЖОХ, **9**, 1458 (1939).
107. Б. А. Казанский, Г. Т. Татевосян, ЖОХ, **9**, 2256 (1939).
108. Б. А. Казанский, И. Е. Грушко, ДАН, **87**, 767 (1952).
109. Б. А. Казанский, Г. Т. Татевосян, ЖОХ, **8**, 1428 (1938).
110. Б. А. Казанский, В. Я. Темкина, Вестник МГУ, **1954**, № 9, 91.
111. Б. А. Казанский, Г. Т. Татевосян, ЖОХ, **9**, 2248 (1939).
112. С. В. Лебедев, А. И. Якубчик, ЖРХО, **59**, 981 (1927).
113. Б. А. Казанский, Н. И. Попова, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 422.
114. Б. А. Казанский, И. В. Гостунская, Н. И. Попова, Н. Б. Добросердова, Вестник МГУ, **1958**, № 3, 207.
115. Б. А. Казанский, И. В. Гостунская, А. М. Гранат, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 670.
116. И. В. Гостунская, Г. В. Лоза, Б. А. Казанский, Там же, **1955**, 863.
117. И. В. Гостунская, Э. А. Краснянская, Б. А. Казанский, ЖОХ, **25**, 1449 (1955).
118. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 36.
119. И. В. Гостунская, Н. Б. Добросердова, Б. А. Казанский, ЖОХ, **27**, 2396 (1957).
120. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 1102.
121. А. В. Думанский, А. В. Зверева, ЖРХО, **48**, 995 (1916).
122. Б. А. Казанский, Н. В. Смирнова, Изв. АН СССР, Отд. матем. и естеств. наук, **1937**, 547.
123. Б. А. Казанский, Н. Ф. Глушнев, ЖОХ, **8**, 642 (1938).
124. Б. А. Казанский, Н. Ф. Глушнев, Изв. АН СССР, Отд. матем. и естеств. наук, **1938**, 1065.
125. Б. А. Казанский, Н. Ф. Глушнев, там же, **1938**, 1061.
126. Б. А. Казанский, И. В. Гостунская, ДАН, **71**, 295 (1950).
127. Б. А. Казанский, И. В. Гостунская, Е. А. Даванкова, Е. Г. Трещова, ДАН, **105**, 485 (1955).
128. И. В. Гостунская, Н. И. Гусарь, А. И. Леонова, Б. А. Казанский, ДАН, **123**, 853 (1958).
129. Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, В. М. Татевский, Е. Г. Трещова, ЖОХ, **20**, 684 (1950).
130. Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, Е. А. Викторова, В. М. Татевский, Е. Г. Трещова, ЖОХ, **20**, 690 (1950).
131. И. В. Гостунская, Б. А. Казанский, ЖОХ, **25**, 1995 (1955).
132. И. В. Гостунская, Н. И. Тюнькина, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 132.
133. И. В. Гостунская, Н. И. Тюнькина, Б. А. Казанский, ДАН, **108**, 473 (1956).
134. И. В. Гостунская, Н. Б. Добросердова, Б. А. Казанский, Кинетика и катализ, **1**, 612 (1960).
135. А. И. Шатенштейн, Ю. Г. Дубинский, Е. А. Яковлева, И. В. Гостунская, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 104.
136. Б. А. Казанский, И. В. Гостунская, ДАН, **76**, 407 (1951).
137. Б. А. Казанский, И. В. Гостунская, ЖОХ, **25**, 1704 (1955).
138. И. В. Гостунская, М. И. Рожкова, Б. А. Казанский, ДАН, **114**, 545 (1957).
139. М. И. Рожкова, И. В. Гостунская, Б. А. Казанский, ДАН, **118**, 299 (1958).
140. Б. А. Казанский, М. Н. Марушкин, О. Д. Стерлигов, А. П. Беленькая, ДАН, **117**, 619 (1957).

141. А. А. Жуховицкий, Б. А. Казанский, О. Д. Стерлигов, Н. М. Туркельтауб, ДАН, 123, 1037 (1958); А. А. Жуховицкий, Б. А. Казанский, А. И. Каримова, П. С. Павлова, О. Д. Стерлигов, Н. М. Туркельтауб, Ж. анал. хим., 14, 721 (1959).
142. Н. Д. Зелинский (совместно с Б. А. Казанским), ЖРХО, 55, 140 (1924).
143. Б. А. Казанский, М. И. Розенгарт, Изв. АН СССР, ОХН, 1941, 115; ЖОХ, 12, 246 (1942); 13, 304 (1943).
144. Я. Т. Эйдуc, К. В. Пузицкий, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1787; Я. Т. Эйдуc, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов, Б. А. Казанский, там же, 1960, 111, 703, 920, 1114; Я. Т. Эйдуc, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов, И. В. Гусева и Б. А. Казанский, там же, 1960, 1291; Я. Т. Эйдуc, К. В. Пузицкий, Б. А. Казанский, там же, 1960, 115, 513, 926.
145. Я. Т. Эйдуc, Б. А. Казанский, Н. Д. Зелинский, Изв. АН СССР, ОХН, 1941, 27; Я. Т. Эйдуc, Т. Л. Федичкина, Б. А. Казанский, Н. Д. Зелинский, там же, 1941, 34; А. М. Рубинштейн, Н. А. Прибыткова, Б. А. Казанский, Н. Д. Зелинский, там же, 1941, 41.
146. М. Г. Гоникберг, А. Е. Гаврилова, Б. А. Казанский, ДАН, 89, 483, (1953).
147. М. Г. Гоникберг, В. В. Воеводский, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 370.
148. М. Г. Гоникберг, А. Е. Гаврилова, Б. А. Казанский, Там же, 1952, 157.
149. М. Г. Гоникберг, А. Ф. Платэ, А. Е. Гаврилова, ДАН, 83, 81 (1952).
150. Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк, ЖОХ, 2, 666 (1932).
151. М. Г. Гоникберг, И. И. Левицкий, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 611.
152. М. Г. Гоникберг, И. И. Левицкий, Там же, 1960, 1170.
153. Б. А. Казанский, М. Г. Гоникберг, А. Ф. Платэ, А. Е. Гаврилова, В. Е. Никитенков, Труды конференции по гидрогенизации и окислению, Алма-Ата, 1954, 121.
154. А. Е. Гаврилова, М. Г. Гоникберг, А. Ф. Платэ, Б. А. Казанский, ДАН, 96, 987 (1954).
155. Г. С. Ландсберг, Б. А. Казанский, П. А. Бажулин, Т. Ф. Буланова, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, А. Ф. Платэ, Х. Е. Стерин, М. М. Сущинский, Г. А. Тарасова, С. А. Ухолин, Определение индивидуального углеводородного состава бензинов прямой гонки комбинированным методом, М., Изд. АН СССР, 1959.
156. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, А. Л. Либерман, И. М. Кузнецова, Н. И. Тюнькина, Б. А. Казанский, Сб. Исследования по экспериментальной и теоретической физике. Памяти Григория Самуиловича Ландсберга, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 43.
157. С. В. Маркова, П. А. Бажулин, В. И. Станко, А. Ф. Платэ, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1280.
158. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, А. А. Мельников, А. Ф. Платэ, Оптика и спектроскопия, 8, 324 (1960).
159. Б. А. Казанский, М. И. Розенгарт, О. П. Соловова, там же, 1941, 97.
160. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, С. Р. Сергиенко, Г. А. Тарасова, А. Ф. Платэ, ЖОХ, 12, 112 (1942).
161. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, О. Д. Стерлигов, ЖОХ, 13, 125 (1943).
162. Е. А. Михайлова, Э. Н. Смирнова, В. А. Петухова, Б. А. Казанский, ЖФХ, 34, 824 (1960).
163. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, ДАН, 94, 887 (1954); Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 47; 1952, 314; 1954, 173.
164. Б. А. Казанский, А. В. Коперина, М. И. Батуев, ДАН, 56, 819 (1947), 165.
165. А. В. Коперина, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 302.
166. П. А. Бажулин, А. В. Коперина, А. Л. Либерман, В. А. Оводова, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 709.
167. А. Л. Либерман, И. М. Кузнецова, Н. И. Тюнькина, Б. А. Казанский, ДАН, 118, 942 (1958); Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, там же, 101, 877, (1955); А. Л. Либерман, Т. В. Лапшина, Б. А. Казанский, Там же, 107, 93 (1956); Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Н. И. Тюнькина, Там же, 134, 93, 603 (1960).
168. Б. А. Казанский, Г. Гасан-Заде, Уч. зап. МГУ, 71, 183 (1941).
169. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, П. А. Бажулин, М. И. Батуев, А. Л. Либерман, А. Ф. Платэ, Г. А. Тарасова, Комплексный метод детализованного исследования индивидуального состава бензинов, Гостоптехиздат, М., 1949.
170. Сюй Вань-цзюнь, Чэнь Жу-си, Гуань Дэшу, Ян Чжэнь-юй, Чжан Мин-нань, Acta focalica sinica, 3, 200 (1958).
171. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, Е. А. Михайлова, А. Л. Либерман, М. И. Батуева, Т. Ф. Буланова, Г. А. Тарасова, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 266.

172. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, А. Ф. Платэ, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, П. А. Бажулин, М. И. Батуев, С. А. Ухолин, Т. Ф. Буланова, Г. А. Тарасова, там же, **1954**, 278.
173. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, А. Ф. Платэ, П. А. Бажулин, Е. А. Михайлова, А. Л. Либерман, М. М. Сушинский, Г. А. Тарасова, С. А. Ухолин, С. В. Воронько, Там же, **1954**, 456.
174. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, А. Ф. Платэ, П. А. Бажулин, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, М. М. Сушинский, Г. А. Тарасова, С. А. Ухолин, С. В. Воронько, Там же, **1954**, 865.
175. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, А. Ф. Платэ, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, Х. Е. Стерин, Т. Ф. Буланова, Г. А. Тарасова, В. Т. Алексанян, Там же, **1954**, 1053.
176. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, Труды Всесоюзного совещания по химии и переработке нефти, Баку, Азнефтеиздат, 1953, стр. 21.
177. А. Ф. Платэ. Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций. Сборник работ по изучению состава и свойств нефтей и нефтепродуктов, Изд. АН СССР, М., 1957, стр. 217.
178. А. В. Топчиев, Б. А. Казанский, И. А. Мусаев, Г. Д. Гальперн, М. М. Кусаков, А. Ф. Платэ, Усп. химии, **27**, 1177 (1958).
179. Г. Д. Гальперн, М. В. Шишкина, М. И. Шеcko, Труды Ин-та нефти АН СССР, Изд. АН СССР, **10**, 59 (1957).
180. Н. И. Шуйкин, С. С. Новиков, Т. И. Нарышкина, Б. А. Энглин, Изв. АН СССР, ОХН, **9**, 1086 (1957).
181. Б. Ф. Пишнамазаде, А. Х. Халилов, Л. М. Кошелева, Ш. Э. Эйбатова, С. З. Рзаева, Г. А. Султанов, Труды Ин-та нефти АзербССР, **5**, 149 (1958).
182. Б. Ф. Пишнамазаде, А. Х. Халилов, Л. М. Кошелева, Ш. Э. Эйбатова, С. З. Рзаева, Ф. А. Мамедов, Азерб. хим. ж., **4**, 45 (1959).
183. К. С. Нисарбаева, Г. Х. Ходжаев, Е. Г. Бурова, Узбекский хим. ж., **6**, 65 (1959).
184. Е. А. Робинзон, Сб. Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 176.
185. А. Ниязов, З. П. Замятина, Н. Г. Бекметова, Изв. АН ТуркмССР, **5**, 51 (1957).
186. Н. Е. Подклетнов, ДАН, **116**, 973 (1957).
187. Н. Е. Подклетнов, Э. К. Брянская, Сообщ. Сахалинского комплексного НИИ АН СССР, **1958**, вып. 6, 3.
188. Чжан Мин-нань, Сун Юй-жуй, Сюй Вэнь-цзюнь, Ян Чжэн-юй, Гуань Дэ-шу, Acta focalica sinica, **2**, 203 (1957).
189. В. Г. Зизин, В. Д. Яснопольский, Г. Г. Ашумов, ДАН АзербССР, **12**, 889 (1956).
190. А. В. Топчиев, И. А. Мусаев, Э. Х. Исхакова, А. Н. Кислинский, Г. Д. Гальперн, Химия и технология топлива, **1**, № 12, 1 (1956).
191. А. В. Топчиев, Э. Х. Исхакова, И. А. Мусаев, Г. Д. Гальперн, Химия и технология топлива и масел, **2**, № 11, 26 (1957).
192. А. В. Топчиев, И. А. Мусаев, Г. Д. Гальперн, ДАН, **115**, 740 (1957).
193. А. В. Топчиев, И. А. Мусаев, Э. Х. Исхакова, А. Н. Кислинский, Г. Д. Гальперн, ДАН АзССР, **14** (4), 291 (1958).
194. А. З. Дорогочинский, Н. П. Мельникова, О. И. Светозарова, Химия и технология топлив и масел, **5**, № 2, 19 (1960).
195. St. Despa, C. Iftimescu, A. Rhol, Iacărăile Inst. petrol și București, РЖХим., **1960**, 9015.
196. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, В. Т. Алексанян, Т. Ф. Буланова, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, А. Ф. Платэ, Х. Е. Стерин, С. А. Ухолин, Изв. АН СССР, сер. физ., **18**, 704 (1954); Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1612.
197. Б. Ф. Пишнамазаде, И. Г. Исмаил-заде, Л. М. Кошелева, Ф. А. Гаширмова, Ф. А. Мамедов, Азерб. хим. ж., **1**, 53 (1959).
198. Д. Шопов, Изв. хим. ин-та Болгарск. АН, **5**, 237, 453 (1957).

Ин-т органической химии
им. Н. Д. Зелинского
АН СССР