

УДК 547.31 : 542.97

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

М. Л. Хидекель, А. Д. Шебалдова и И. В. Калечиц

Обзор обобщает известные к настоящему времени сведения о реакции диспропорционирования* олефинов. Отмечена практическая значимость этой многосторонней реакции, открывающей новые пути синтеза разнообразных непредельных углеводородов. Рассмотрены также приложения реакции к диенам и ацетиленам.

Освещены работы по использованию различных гетерогенных катализаторов диспропорционирования; одновременно рассмотрены основные параметры процесса (активность катализатора, температура, давление и др.).

Большое внимание обращено на применение гомогенных каталитических систем для диспропорционирования олефинов и на их особенности по сравнению с гетерогенными катализаторами. Обсуждаются вопросы, касающиеся механизма реакции, а также ее стереохимических закономерностей.

Библиография — 92 наименования.

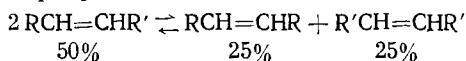
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1416
II. Гетерогенные катализаторы диспропорционирования олефинов	1418
III. Гомогенное диспропорционирование олефинов	1425
IV. Механизм диспропорционирования	1443
V. Стереохимические особенности реакции	1446

I. ВВЕДЕНИЕ

К числу наиболее важных и интересных реакций органической химии, открытых за последнее десятилетие, несомненно, принадлежит реакция диспропорционирования олефинов. По-видимому, эта реакция — новое направление в химии непредельных соединений.

Согласно первым патентным данным¹⁻⁴ и более подробным последующим исследованиям^{5, 6}, ациклические олефины в присутствии катализаторов могут быть превращены в высшие и низшие гомологи:



При этом олефины с меньшим и большим числом углеродных атомов (по сравнению с исходным веществом) образуются в почти равных молярных количествах. Степень превращения ограничивается термодинамическим равновесием.

Новая каталитическая реакция сразу привлекла к себе внимание, что нашло отражение, в первую очередь, в появлении (начиная с 1964 г.) многочисленных патентов, касающихся поиска наилучших катализаторов диспропорционирования, разработки условий процесса и его практического применения.

Большой интерес к диспропорционированию олефинов обусловлен многосторонними возможностями этой реакции и вытекающим отсюда значительным расширением способов химической переработки непредельных углеводородов.

* Наряду с термином «диспропорционирование» используются также термины «дисмутация» и «метатезис».

Укажем на некоторые из этих возможностей. Реакция диспропорционирования является чрезвычайно эффективным средством для получения олефинов различного строения, многие из которых служат сырьем для ряда производств. Диспропорционирование пропилена, например, приводит к получению высокочистого этилена и *n*-бутенов — олефинов, на основе которых, как известно, в громадных масштабах осуществлено производство различных ценных продуктов (полиэтилена, винилхлорида, стирола, окиси этилена, бутадиена, бутиловых спиртов и др.). При диспропорционировании *n*-бутенов образуются *n*-пентены — сырье для синтеза изопрена. В плане получения олефиновых углеводородов диспропорционирование особенно перспективно в связи с тем, что многие виды исходного олефинового сырья могут быть поставлены нефтехимической промышленностью.

Своеобразным направлением реакции является диспропорционирование двух молекул различных олефинов. В частности, если один из олефинов этилен, то реакция (так называемый этенолиз) позволяет перейти от олефинов с внутренним положением кратной связи к α -олефинам⁶⁻⁸.

Особого внимания заслуживает приложение диспропорционирования к циклоолефинам, поскольку таким образом намечается новый путь синтеза макроциклов⁹⁻¹¹. Совместное диспропорционирование циклических и алициклических моноолефинов приводит к получению диолефинов^{12, 13}.

Следует отметить, что реакция диспропорционирования характерна не только для моноолефинов. Недавно стало известно о диспропорционировании диенов¹⁴ и алкинов¹⁵. Вероятно также, что диспропорционироваться могут олефины не только с алкильными, но и с некоторыми другими заместителями, о чем свидетельствует пример диспропорционирования стильбена¹⁶. Все это говорит о том, что процесс диспропорционирования имеет общий характер и свойствен вообще непредельным соединениям.

Важной особенностью реакции является высокая степень чистоты получаемых продуктов, что вряд ли достижимо какими-либо другими способами синтеза (особенно в отношении высших олефинов).

Принципиально новым этапом в развитии реакции диспропорционирования явилось применение гомогенных каталитических систем¹⁷⁻²⁴, обнаруживших необычайно высокую селективность и стереоспецифичность.

Сравнительно быстро было осуществлено промышленное внедрение реакции диспропорционирования, в частности, применительно к превращениям пропилена в этилен и *n*-бутены²⁵⁻²⁷. Первая промышленная установка по реализации этого процесса, включающая также систему дальнейшей переработки *n*-бутена в бутадиен, пущена в 1966 г. в Канаде*. Годовая производительность установки по сырью (получаемому из пирогаза) — 31,5 тыс. т, по этилену — 9 тыс. т, по *n*-бутенам — 22,7 тыс. т²⁷. Таким образом можно частично решить проблему утилизации пропилена (основного побочного продукта при производстве этилена), спрос на который отстает от его предложения на мировом рынке²⁹.

Можно также указать на другие, перспективные в промышленном отношении, области применения реакции. Целесообразно, например, алкилирование смеси этилена и бутена-2 (продуктов диспропорционирования пропилена), изобутаном^{30, 31}. Получаемые при этом алкилаты обладают более высоким октановым числом, чем алкилат на основе пропилена.

В ряде работ^{3, 32-35} предложено сочетание крекинга нефтяного сырья с процессами диспропорционирования и дегидрирования олефинов, а также их изомеризации и полимеризации.

* Процесс запатентован фирмой «Филлипс петролеум» под названием «триолефин»²⁸.

Следовательно, диспропорционирование непредельных углеводородов открывает новые и интереснейшие возможности не только для препаративной химии, но и для химической промышленности.

В настоящее время в отечественной литературе отсутствуют публикации, которые систематизировали и обобщали бы успехи в области диспропорционирования олефиновых соединений*. Предлагаемый обзор ставит своей целью восполнить этот пробел.

II. ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ

Ассортимент металлов, соединения которых служат основой гетерогенных систем, катализирующих реакцию диспропорционирования олефинов, до недавнего времени был сравнительно невелик: в основном, это молибден, вольфрам, рений; значительно расширился он лишь в последние годы: родий, иридий, осмий, рутений, ниобий, тантал, теллур, лантан, торий, ванадий, олово.

Наиболее распространенными катализаторами являются окиси молибдена, вольфрама, рения, нанесенные на окись алюминия или силикагель. Среди них выделяются кобальтмолибденовые катализаторы — благодаря своей эффективности, доступности и относительной дешевизне^{1-8, 37-51}. Содержание окиси молибдена обычно составляет 1—15% (преимущественно 12—14%), окиси кобальта 1—5% (лучше 2,5—3,5%). Эти катализаторы активны в очень широком интервале температур: от 20 до 400° (предпочтительно 90—260°); давление может меняться от атмосферного до 140 ат. Высокую эффективность показал промышленный кобальтмолибденовый катализатор (11% MoO_3 , 3,4% CoO ; 85,6% Al_2O_3)⁵: например, при 205°, давлении 32 ат, весовой скорости подачи пропилена 3,5—4,4 кг/час⁻¹ его конверсия составляла 42,4% при селективности >94%.

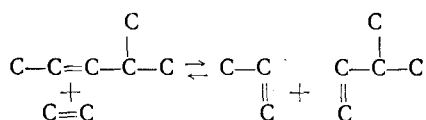
Совсем недавно был предложен⁵² хромсмолибденовый катализатор на окиси алюминия, обладающий несколько лучшими свойствами, чем кобальтмолибденовые катализаторы.

Хорошей диспропорционирующей активностью обладает также окись вольфрама (обычно 3% WO_3)^{4, 37, 43-50, 53-55}; однако этот катализатор действует при более высоких температурах, чем молибденовый (250—550°). Так, максимальная степень конверсии пропилена (44,8%) в присутствии окиси вольфрама достигается лишь при 427°^{44, 53}. Описано⁵⁵ использование окиси вольфрама на силикагеле для получения 2-метилбутена-2 (сырья для синтеза изопрена) путем диспропорционирования смеси изобутилена с бутеном-2 или пропиленом. При конверсии изобутилена 35% содержание изоамилена во фракции C_5 составляло 92—97% (450°, 21 ат).

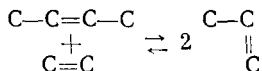
Вслед за окисями молибдена и вольфрама стали применять катализаторы на основе окиси рения (1—20% Re_2O_7)^{8, 47-51, 56-66}. Они быстро завоевали признание благодаря своей активности, высокой избирательности и стойкости к каталитическим ядам. Кроме того, в присутствии рениевых контактов оказалось возможным приводить реакцию в более мягких условиях, чем на MoO_3 и WO_3 , 20—100° и атмосферном давлении. Бутен-1 превращается в этилен и гексен-3 с селективностью 95,5% уже при 25° при степени конверсии 38%⁶⁴.

Прекрасно зарекомендовали себя рениевые катализаторы в процессе этенолиза^{8, 64}; в частности, 3-метилбутен-1 и пропилен были получены из 4-метилпентена-2 и этилена с выходом 93% при степени конверсии исходного высшего олефина 94% (25—140°, давление атмосферное)⁶⁴.

* Во время подготовки настоящей работы появился обзор Бэйли³⁶.



В таких же условиях диспропорционирование бутена-2 с этиленом



приводит к 100%-ному выходу пропилена (конверсия по бутену-2 составляет 55%). В присутствии $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ осуществлено диспропорционирование легко полимеризующихся вторичных и третичных олефинов с алкильными и арильными заместителями^{65, 66}.

Помимо упомянутых окисей молибдена, вольфрама, рения, в качестве катализаторов диспропорционирования олефинов применяют также карбонилы этих металлов, нанесенные в количестве 5—10 % на окись алюминия^{5, 35, 45, 67}. Карбонильные катализаторы активны при довольно низких температурах (100—150°) и особенно эффективны при диспропорционировании высших олефинов. Зависимость активности от природы металла та же, что и для окисей, т. е. наибольшей активностью обладают $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{Re}(\text{CO})_{10}$. Например, если конверсия бутена-1 на $\text{Mo}(\text{Co})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (120°, 35 ат) составляет 10%, а пентена-1 60%, то на $\text{W}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ степень превращения этих олефинов равна 7 и, соответственно, 44%⁵.

Для диспропорционирования олефинов C_5-C_{20} пытались использовать окись алюминия, силикагель и алюмосиликаты, промотированные сульфидами молибдена и вольфрама (2—10%)^{49, 68}. Однако эти катализаторы в довольно широком интервале температур (65—535°) оказались малоактивными (конверсия пропилена, например, не превышала 1,3%)⁶⁸.

Из числа катализаторов, имеющих в своем составе другие металлы, известны окислы лантана, родия, иридия, осмия и олова на окиси алюминия⁶⁹. Все они обнаружили весьма низкую диспропорционирующую активность (так, наибольшая степень превращения пропилена при 350° была достигнута на RhO_3 и составляла всего 6%). Промоторами катализаторов диспропорционирования, согласно патентным данным⁷⁰⁻⁷³, являются также тантал, теллур, ниобий, рутений, ванадий, торий (главным образом в виде окисей). Наиболее эффективными из них оказались окиси ниобия, тантала, теллура. Однако количественное сравнение активности этих катализаторов затруднено ввиду различия в условиях испытаний.

Недавно стало известно^{74, 75}, что диспропорционирование олефинов в заметной степени протекает на одной окиси алюминия. Степень превращения пропилена при этом составляла 0,1—8,5% в зависимости от температуры; наибольшая конверсия была достигнута при 400° и атмосферном давлении при селективности по этилену 12%, по *n*-бутенам — 58%.

По-видимому, реакция диспропорционирования довольно широко распространена в катализе и сопутствует многим процессам образования или превращения олефинов, протекающим в присутствии окиси алюминия. В частности, было показано⁷⁵, что диспропорционирование имеет место при дегидратации изопропилового спирта⁷⁶, а также, вероятно, в условиях гидрополимеризации этилена⁷⁷.

Основными параметрами, определяющими реакцию диспропорционирования олефинов, являются активность катализатора, температура, время контакта. Давление, по-видимому, не играет существенной роли (реакция проходит без изменения объема); оно сказывается только вследствие изменения плотности газов. Влияние этих факторов на конверсию и се-

лективность наиболее детально было изучено на диспропорционировании пропилена^{5, 25, 31, 52, 53, 67, 78, 79} в связи с разработкой оптимальных условий промышленного процесса.

Рассмотрена кинетика диспропорционирования пропилена на $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (на пилотной установке)⁸⁰. Показано, что реакция протекает при взаимодействии адсорбированной молекулы пропилена с молекулой пропилена из газовой фазы (или физически адсорбированной, модель Риделя). Процесс лимитируется скоростью столкновения молекулы с поверхностью катализатора. Кажущаяся энергия диспропорционирования пропилена составляет 21,6 ккал/моль.

Однако полученные недавно⁸¹ результаты изучения начальных скоростей диспропорционирования пропилена (на кобальтомолибденовом катализаторе) свидетельствуют в пользу иного механизма: реакция осуществляется за счет взаимодействия двух молекул пропилена, адсорбированных на поверхности катализатора модель Лангмюра-Хиншельвуда.

Проведен термодинамический расчет реакции диспропорционирования пропилена, определены константы равновесия в интервале 50—300°⁸².

Активность катализаторов диспропорционирования, как и в других каталитических процессах, определяется в основном природой металла и типом носителя; помимо этого, значительное влияние оказывают промотирующие добавки, способ приготовления катализатора, каталитические яды.

Как уже отмечалось, лучшими катализаторами диспропорционирования олефинов являются соединения переходных металлов: вольфрама, молибдена, рения.

В качестве промотирующих добавок к окисным катализаторам рекомендованы кобальт^{5, 78}, щелочные и щелочноземельные металлы^{6, 41—44, 49}, а также соединения металлов VIII группы⁴⁹. В их присутствии происходит, главным образом, подавление побочных процессов (изомеризации, коксообразования и др.).

Общий способ повышения активности катализаторов диспропорционирования заключается в предварительной активации их газами при 300—900° (азотом, водородом, кислородом, CO_2 , CO, гелием, сухим воздухом) с последующей обработкой инертным газом (большой частью азотом). Так, конверсия *n*-пентена после обработки WO_3/SiO_2 окисью углерода увеличилась на 36,5%⁴³. Влияние предварительной обработки на активность катализаторов диспропорционирования подтверждено методом ИК-спектроскопии⁷⁹ (на примере $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3$). Эффективность катализатора, в частности рениевого, в известной степени зависит от полярности растворителя, в котором растворяют окись для последующей пропитки носителя⁶⁰. При использовании диоксана, метанола и воды степень диспропорционирования бутена-1 составляла 31,5, 29 и 24,6% соответственно при молярной селективности по отношению к олефинам $\text{C}_2 + \text{C}_6$ ^{95, 93, 78, 20%}.

Для повышения активности твердых окисных катализаторов рекомендуют⁷² обрабатывать их в растворе углеводорода гидридами или органическими соединениями металлов I, II или III групп (например, триэтилалюминием).

В качестве носителей употребляли преимущественно окись алюминия, силикагель, алюмосиликаты, значительно реже — фосфаты алюминия, магния, титана, циркония, кальция^{31, 70}, окись магния⁴, тория, циркония⁷⁰. Для рениевых катализаторов использовались окиси элементов IV группы^{58, 59, 62}, причем оказалось, что на $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SnO}_2$ степень превращения бутена-2 увеличивается в 10 раз сравнительно с $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ (при прочих равных условиях)⁶². Не исключено, что окисные носители элементов IV группы сами катализируют реакцию диспропорционирования.

Степень превращения олефинов увеличивается на 5—10%, а период постоянной активности катализатора возрастает вдвое, если носитель — окись алюминия — предварительно обработать 0,001—10 *N* раствором органической или минеральной кислоты (большой частью HCl и CH₃COOH)^{45, 48, 51, 63, 67, 69}.

Весьма существенным представляется вопрос о влиянии каталитических ядов на активность гетерогенных катализаторов диспропорционирования. Большинство видов олефинового сырья получают пиролизом или термическим крекингом, и в них содержатся многочисленные примеси, дезактивирующие катализаторы (вода, сероводород, кислород и его соединения, а также алкины и алкадиены).

Присутствие в сырье воды или сернистых соединений вызывает быстрое уменьшение степени превращения олефинов. Например, насыщение пропилена водой снижает его конверсию на WO₃/SiO₂ за 1 час до 10%; присутствие SO₂ — до 16%, а сероводород полностью дезактивирует катализатор⁵³. Удаление воды и сернистых веществ в промышленных условиях может быть успешно осуществлено на молекулярных ситах²⁵.

Сильными каталитическими ядами являются также примеси алкинов и алкадиенов, которые образуют на катализаторе отложения кокса и полимеров⁴³. Активность катализатора в таком случае может быть восстановлена только регенерацией. Снижению выхода кокса способствует добавление к окиси молибдена 2—4% окиси кобальта⁵. Кроме того, для предварительной очистки олефинового сырья от примесей ацетиленов и диенов может быть использовано избирательное гидрирование на промышленных палладированных катализаторах²⁵. В качестве способа, устраняющего необходимость предварительной тщательной очистки алкенов от алкадиенов, рекомендуют проведение диспропорционирования в присутствии 10—60% водорода; одновременно значительно повышается активность и срок службы катализатора⁴⁹.

Сопротивляемость катализатора ядам возрастает с повышением температуры процесса; однако высокотемпературный режим, как будет показано далее, нежелателен по целому ряду причин.

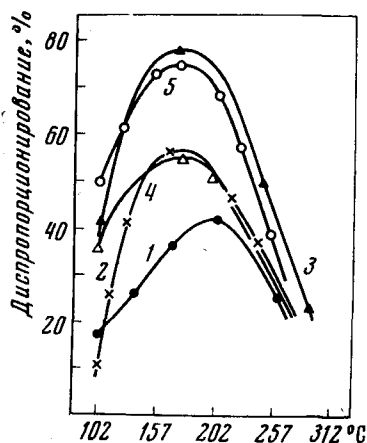
Присутствие в олефиновом сырье парафиновых и циклопарафиновых углеводородов не оказывает влияния на протекание реакции, благодаря чему они могут быть использованы как инертные разбавители^{5, 42, 48, 53, 69}. Так, изменение концентрации пропилена в сырье от 60 до 99% (остальное пропан) не влияет на его конверсию. Это очень важно, так как отпадает необходимость концентрирования олефинов перед их диспропорционированием.

Влияние температуры процесса на степень превращения олефинов было изучено для диспропорционирования пропилена^{5, 25, 52, 53, 82}, *n*-бутенов^{5, 6}, *n*-пентенов⁵, гексена-1⁵, октена-1⁵ и других олефинов^{48, 51, 63}. Во всех случаях зависимость степени конверсии от температуры выражается кривой, имеющей максимум, что типично для реакции, протекание которых лимитируется равновесием (см. рисунок).

Большинству наиболее выгодных сочетаний степени конверсии и селективности соответствуют оптимальные температуры, так как после достижения температуры начала изомеризации и крекинга эффективность начинает быстро падать. Так, при изменении температуры от 95 до 205° (катализатор CoO·MoO₃·Al₂O₃, давление 32 ат) конверсия пропилена возрастает с 17,9 до 42,6%. Согласно термодинамическому расчету⁸², дальнейшее повышение температуры должно приводить к увеличению конверсии пропилена. Между тем, при температуре выше 200° наблюдалось снижение конверсии до 14,6% (при 300°), что, по всей вероятности, связано с протеканием побочных процессов и дезактивацией катализатора.

ра. Наилучшее сочетание степени превращения и селективности для пропилена достигается при 163° .

Термодинамически процесс диспропорционирования не зависит от давления⁸². Однако экспериментальные данные^{5, 43, 52, 53} показывают, что повышение давления в некоторой степени благоприятствует процессу. Вероятно, этот эффект может быть объяснен увеличением концентрации олефина на поверхности катализатора, что, в свою очередь, приводит к повышению скорости реакции. Отмечалось также⁴³, что понижение давления (ниже 10 ат) при диспропорционировании высших олефинов способствует образованию продуктов с более разветвленной цепью, чем исходные вещества. В некоторых случаях (особенно в присутствии MoO_3) повышение давления сопровождалось увеличением коксообразования⁴³. Оптимальным обычно является давление ниже 40 ат (например, для диспропорционирования пропилена — 32 ат).



Влияние температуры на степень диспропорционирования олефинов: 1 — пропилен; 2 — бутен-1; 3 — пентен-1; 4 — гексен-1; 5 — октен-1

Объемная скорость подачи сырьевого потока может изменяться в значительных пределах, видимо, только в случае пропилена (от 10 до 130 кг/час^{-1}) не оказывая при этом заметного влияния на степень его превращения²⁵. Однако дальнейшее увеличение объемной скорости ($>180 \text{ час}^{-1}$) приводит к некоторому снижению конверсии пропилена⁵². При диспропорционировании высших олефинов скорость подачи олефинового сырья играет важную роль в связи с возможностью изомеризации, которая становится обычно весьма

значительной при низких скоростях сырьевого потока и почти совершенно пропадает при высоких.

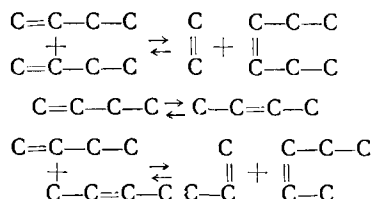
С параметрами давления и объемной скорости связано *время контакта*, которое зависит также от температуры и активности катализатора. Время контакта может меняться от 0,1 сек. до 120 мин., но в качестве оптимального рекомендуется 0,1—60 сек.

Основной причиной, исключающей возможность получения 100%-ного выхода целевых продуктов при диспропорционировании олефинов, являются нежелательные побочные реакции (изомеризация, крекинг, полимеризация, конденсация и др.), неизбежно протекающие в той или иной степени на гетерогенных катализаторах. Однако тщательным подбором условий большинство побочных процессов можно подавить до крайне незначительного уровня, обеспечив тем самым высокую селективность и конверсию. Единственная реакция, которую не удастся в полной мере устранить, — это изомеризация.

Следует отметить, что изомеризирующая активность катализатора падает более быстро по сравнению с его диспропорционирующей активностью⁶. Вероятно, это свидетельствует о том, что обе реакции протекают на различных активных центрах катализатора. Исходя из этого, изомеризация может быть в сильной степени подавлена за счет отравления кислотных участков катализатора (обуславливающих его изомеризирующую способность) добавкой небольших количеств щелочных и щелочно-земельных металлов^{6,7, 41-49}, причем эффективность действия иона щелочного металла возрастает в последовательности: натрий, калий, рубидий,

цезий⁴¹. При осторожном отравлении катализатора и соответствующем подборе условий оказывается возможным контролировать реакцию изомеризации и получать чистые олефины с высокой степенью селективности.

В этом плане детально было изучено диспропорционирование *n*-бутенов⁶, которое может приводить как к получению этилена и гексена-3 (из бутена-1), так и пропилена и *n*-пентенов (из бутена-2):



Варьируя температуру реакции, скорость подачи бутена-1, количество натрия в катализаторе, удалось найти оптимальные условия протекания как реакции диспропорционирования (образование олефинов $\text{C}_2 + \text{C}_6$), так и изомеризации (образование олефинов $\text{C}_3 + \text{C}_5$). Самая высокая селективность по отношению к олефинам $\text{C}_2 + \text{C}_6$ (90,7%) была достигнута на кобальтомолибденовом катализаторе, обработанном 0,2*N* раствором NaHCO_3 (140°). Повышение температуры и уменьшение скорости подачи бутена-1 способствуют изомеризации его в бутен-2 и, следовательно, увеличению продуктов реакции $\text{C}_3 + \text{C}_5$.

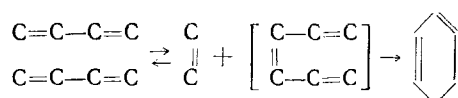
Одним из важных достоинств процесса диспропорционирования олефинов является чистота получаемых продуктов. Если исходить из чистого сырья, то теоретически должны получаться чистые алкены. Однако практически продукты реакции обычно бывают загрязнены примесями из разных источников (сырья, регенерирующего газа), которые удерживаются на катализаторе и выделяются в последующий рабочий период. Кроме того, источником примесей являются побочные реакции, протекающие одновременно с диспропорционированием (изомеризация, крекинг, гидрирование, передача водорода).

Тем не менее, опыт работы промышленной установки по диспропорционированию пропилена убедительно доказывает, что большинство источников примесей можно в определенной степени контролировать, так что продукты превращения пропилена — этилен и *n*-бутены не требуют дополнительной очистки (чистоту товарного этилена, например, легко удается довести до 99,9%)²⁵.

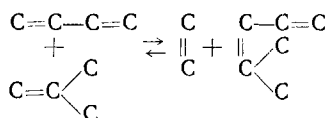
В реакцию диспропорционирования вступают не только моноолефины; диспропорционируются также *диены*¹⁴. Пока известны только гетерогенные катализаторы этого процесса. В частности, окись вольфрама, нанесенная на силикагель (7% WO_3) с небольшим количеством натрия (0,19% Na_2O) при температуре 538° и атмосферном давлении катализировает диспропорционирование бутадиена-1,3, пентадиена-1,3, а также смеси этих диенов с моноолефинами (пропиленом, бутенами).

Конверсия диенов (расщепление бутадиена *транс*-бутеном-2) на указанном катализаторе в лучшем случае достигала 39%, а большей частью не превышала 10%. Селективность по отношению к целевым продуктам составляла 46—100%. Реакция осложняется олигомеризацией диенов, протекающей на вольфрамовом катализаторе (количество димеров в отдельных опытах достигало 32%).

Интересный факт образования циклогексадиена (вместо ожидаемого гексатриена) был отмечен при диспропорционировании бутадиена-1,3:

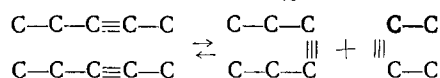


Диспропорционирование диенов с моноолефинами (процесс, подобный этенолизу) позволяет с высокой степенью селективности получать новые моноолефин и диен. Например, из дивинила и изобутилена были получены этилен и 4-метилпентадиен-1,3 с селективностью 100%:



Таким образом, реакция диспропорционирования диенов открывает большие возможности как для препаративного синтеза, так и для промышленного получения ценных диеновых углеводородов различного строения.

Многообразие реакции диспропорционирования непредельных соединений проявляется также в том, что эти превращения претерпевают *алкины*¹⁵. Образование гомологов отмечалось при многих каталитических и термических реакциях алкинов*, однако экспериментальное доказательство их диспропорционирования было получено лишь недавно на примере пентина-2¹⁵. Катализатором служила окись вольфрама на силикагеле. При проведении реакции в погоке циклогексана при температуре 350° и атмосферном давлении пентин-2 с общим выходом 44% образует бутин-2 и гексин-3 (мольное отношение 1—1,2), а также полимер. Избирательность по алкинам составляет 53%.



Даже первые опыты по диспропорционированию алкинов не оставляют сомнения в том, что эта реакция, как и в ряду алкенов, является новым средством для синтеза разнообразных гомологов ацетилена.

Подводя итог применению гетерогенных катализаторов диспропорционирования, необходимо подчеркнуть такие их положительные качества, как относительную доступность, возможность использования для широкого круга олефинов (C₃—C₄₀, независимо от положения кратной связи и разветвленности цепи), а также весьма выгодное соотношение олефина и катализатора (от 1000:1 до 1:1).

В то же время нельзя не отметить некоторые существенные недостатки гетерогенного диспропорционирования. К таковым в первую очередь следует отнести недостаточную селективность процесса. Особенно это касается высших олефинов, продукты диспропорционирования которых следует оценивать как результат двух конкурирующих процессов: миграции двойной связи и диспропорционирования. Видимо, реакция достаточно селективна лишь для частного случая — диспропорционирования пропилена в этилен и *n*-бутены.

Помимо этого, в присутствии гетерогенных катализаторов диспропорционирование обычно протекает при повышенных температурах и давлении, что вызывает известные неудобства при технологическом оформлении процесса.

* Диспропорционирование ацетилена было постулировано в реакции его фотоллиза⁸³.

Наконец, отрицательным моментом является периодичность процесса диспропорционирования на гетерогенных контактах вследствие сравнительно большого закоксовывания их в ходе работы (до 20 %).

III. ГОМОГЕННОЕ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ

Диспропорционирование олефиновых углеводородов относится к числу таких каталитических процессов, для которых гомогенный катализ комплексными соединениями только начали применять. Тем не менее, имеющиеся немногочисленные данные¹⁷⁻²⁴ по этому вопросу указывают на большие возможности гомогенного диспропорционирования для решения, в первую очередь, проблем прикладного характера, связанных с получением различных олефинов. Вместе с тем, использование гомогенных катализаторов позволяет получить более глубокую информацию о механизме реакции.

Известные в настоящее время гомогенные катализаторы, способные катализировать диспропорционирование олефинов, основаны в основном на комплексах вольфрама и молибдена.

Начало изучению гомогенного диспропорционирования положили работы Кальдерона и сотр.¹⁷⁻¹⁹. Эти авторы сообщили о диспропорционировании олефинов с участием новой для этой реакции каталитической системы, состоящей из гексахлорида вольфрама, этилалюминийдихлорида и этилового спирта. Растворителем служил бензол. Значительно менее активный катализатор был получен без этанола. Ни один из компонентов системы сам по себе не являлся активным катализатором диспропорционирования или миграции C=C-связи (в условиях осуществления процесса). Отношение алюминий:вольфрам может изменяться в широких пределах, но лучшие результаты были получены при отношении 4:1. Каталитическая система $WCl_6 + C_2H_5AlCl_2 + C_2H_5OH$ оказалась очень эффективной при диспропорционировании олефинов C_4 и выше с внутренним положением двойной связи. Реакцию осуществляли при комнатной температуре и атмосферном давлении; равновесие устанавливалось чрезвычайно быстро (секунды).

Избирательность гомогенного диспропорционирования оказалась очень высокой. Так, в случае пентена-2, бутена-2 и гексена-3 была достигнута селективность 99,6%.

Относительным недостатком каталитической системы $WCl_6 + C_2H_5AlCl_2 + C_2H_5OH$ явилась незначительная олигомеризация олефинов, которая зависела от расположения двойной связи в алкене и уменьшалась в порядке: бутен-2 > алкен-2 > алкен-3 > алкен-6. В очень небольшой степени имело место алкилирование растворителя — бензола. Наблюдалась также потеря активности катализатора с течением времени.

Всех этих недостатков лишена бинарная каталитическая система из гексахлорида вольфрама и *n*-бутиллития²⁰, в которой последний компонент выполняет роль восстанавливающего и алкилирующего агента для WCl_6 . Ни гексахлорид вольфрама, ни *n*-бутиллитий в отдельности не вызывают никаких реакций олефинов, так что полностью исключаются какие-либо анионные превращения за счет C_4H_9Li и катионные благодаря WCl_6 .

Новый гомогенный катализатор оказался в высшей степени селективным. Например, пентен-2 со 100%-ной селективностью превращался в бутен-2 и гексен-3 независимо от степени конверсии.

Однако, в отличие от предыдущей гомогенной системы, где отношение олефин : WCl_6 могло достигать 10 000, катализатор с *n*-бутиллитием

был достаточно эффективен лишь при отношении олефин: $WCl_6 \leq 100$ (оптимально это отношение равнялось 50).

Пока не объясненной явилась зависимость активности катализатора от отношения Li/W . Оказалось, что система эффективно катализирует диспропорционирование пентена-2 только при соотношении этих металлов 2 : 1.

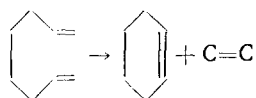
Попытки заменить *n*-бутильную группу на изомерные ей радикалы не привели к успеху. Конверсия пентена-2 уменьшалась в ряду *n*-бутил > втор-бутил > трет.-бутил и за 15 мин. реакционного времени составила соответственно, 15, 4 и 0%.

Недавно появились сообщения²¹⁻²⁴ еще об одном типе гомогенных каталитических систем для диспропорционирования олефинов — нитрозильных комплексах $L_2Cl_2(NO)_2M$ (где $M=Mo, W$; $L=Ph_3P, C_5H_5N, Ph_3PO$ и др.), обработанных алкилалюминийхлоридами в хлорбензоле. Как и предыдущие гомогенные катализаторы, эти системы эффективны при низкой температуре (0—50°).

Активность нитрозильного каталитического комплекса зависит от природы металла и лиганда^{21, 23}. Вольфрамсодержащие катализаторы менее активны, чем аналогичные молибденовые соединения. Наибольшей селективностью обладали комплексы $(C_5H_5N)_2Cl_2(NO)_2Mo$. Системы, включающие в качестве сокатализатора этилалюминийдихлорид, одновременно с диспропорционированием катализируют и реакцию изомеризации, что значительно снижает селективность процесса. Наиболее активный катализатор получен с метилалюминийсесквихлоридом.

Необходимо отметить, что эффективность гомогенного диспропорционирования на нитрозильных комплексах в целом гораздо ниже, чем при использовании вышеуказанных систем с гексахлоридом вольфрама.

Однако нитрозилсодержащие катализаторы весьма эффективны при диспропорционировании α, ω -диенов и циклических олефинов с этиленом²³. Так, октадиен-1,7 претерпевает внутримолекулярное диспропорционирование с образованием в качестве основного продукта циклогексена:



Этенолиз циклооктадиена-1,5 приводит к получению декатриена-1, 5, 9.

Кинетика гомогенного диспропорционирования была изучена при использовании вышеописанных нитрозильных комплексов²⁴ на примере пентена-2. Определен порядок реакции, первый по катализатору и переменный по олефину: при низких концентрациях олефина порядок реакции ближе ко второму, при очень высоких — приближается к первому. Энергия активации была найдена равной 6,6 ккал/моль.

Сопоставление результатов применения для диспропорционирования олефинов каталитических систем различного типа позволяет отчетливо выделить преимущества гомогенных катализаторов перед гетерогенными. Важнейшими из них следует считать значительно более мягкие условия процесса в сочетании с высокой эффективностью, селективностью и стереоспецифичностью (эта особенность обсуждается в последнем разделе обзора), относительную простоту действия, дающую возможность устанавливать наиболее существенные черты кинетики и механизма реакции.

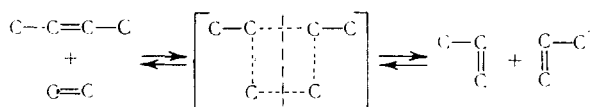
В связи с этим совершенно очевидна настоятельная необходимость дальнейшего изыскания каталитических комплексных систем для гомогенного диспропорционирования олефинов.

IV. МЕХАНИЗМ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ

Механизм как гетерогенного, так и гомогенного диспропорционирования олефинов по существу основан на представлениях о координации ненасыщенных лигандов (олефинов) с переходными металлами.

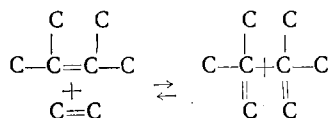
Первые соображения относительно механизма реакции касаются протекания ее на гетерогенных катализаторах.

Бэнкс и Бейли⁵, а затем Брадшоу и соавторы⁶ высказали предположение о том, что промежуточной стадией при диспропорционировании олефинов является четырехчленный цикл — «квазициклобутан». В качестве некоторого подтверждения этой гипотезы можно рассматривать проведенную авторами⁶ реакцию, обратную диспропорционированию пропилена, т. е. этенолиз бутена-2 (катализатор — $\text{CoO}-\text{MoO}_3$). Единственным продуктом при этом, как и предполагалось в соответствии со схемой образования квазициклобутана, является пропилен:



Дальнейшее развитие представлений о механизме диспропорционирования содержится в работах Мола и сотр.^{84, 85}, которые предложили в качестве промежуточного соединения 1,2-диметилциклобутadiен (в случае пропилена). Последний, по мнению авторов, образуется в результате адсорбции двух молекул олефина на поверхности катализатора.

Совсем недавно Крейн⁷ подверг сомнению гипотезу Мола об образовании π -связей циклобутadiена за счет перехода четырех атомов водорода от двух молекул олефина к поверхности катализатора. Основанием для этого послужил этенолиз 2,3-диметилбутена-2, продуктом которо-

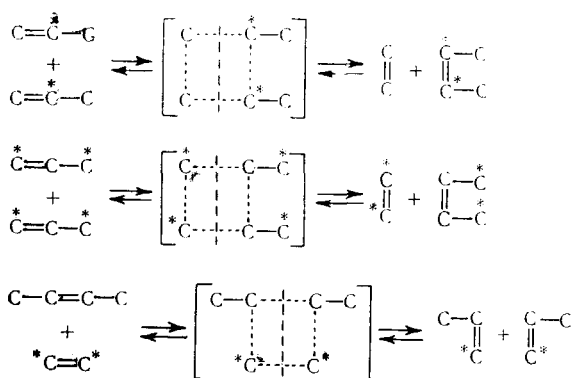


то явился изобутилен, в то время как согласно представлению Мола о миграции атомов водорода к катализатору, этот процесс должен был бы привести к метилбутенам, пропилену и *n*-бутенам. Между тем, в продуктах этенолиза не были обнаружены даже следы этих веществ.

Серьезным обоснованием механизма диспропорционирования, включающего образование промежуточного поверхностного четырехчленного цикла, явилось исследование реакции с применением радиоактивных олефинов^{75, 85-88}.

При диспропорционировании пропилена — (^{14}C -2) на $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁸³ или в присутствии только одной окиси алюминия⁷⁵ было обнаружено, что специфической радиоактивностью из продуктов реакции обладают лишь *n*-бутены, причем она была вдвое больше, чем у исходного пропилена. В случае пропилена, у которого помечены крайние атомы углерода [пропилен — (^{14}C -1,3)], радиоактивными оказались оба продукта реакции, т. е. этилены, и *n*-бутены. Кроме того, при этенолизе бутена-2 с помощью радиоактивного этилена был выделен пропилен содержащий радиоуглерод.

Описанные результаты могли быть получены при реализации следующей схемы диспропорционирования:

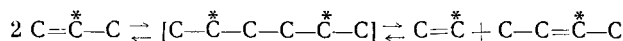


С помощью радиоуглерода изучен также механизм диспропорционирования пропилена на кобальтомолибденовом катализаторе, причем особое внимание обращено на реакцию изомеризации^{87, 88}. Результаты этих работ подтвердили справедливость четырехцентрового механизма. Кларк и Кук⁸⁸ отмечают, что при низких температурах (60°) в случае пропилен-¹⁴C-1 радиоактивность была обнаружена только в этилене; пропилен-¹⁴C-2 привел к образованию радиоактивного бутена. Однако при повышенной температуре (100—160°) диспропорционирование пропилен-¹⁴C-1 дает два радиоактивных продукта — этилен и бутен, что можно объяснить, по мнению авторов, изомеризацией C₃H₆-¹⁴C-1 в C₃H₆-¹⁴C-3. Кажущаяся энергия активации диспропорционирования равна 7,7 ккал/моль, изомеризации — 17,3 ккал/моль. С другой стороны, авторы не исключают возможность образования при высоких температурах двух адсорбированных π-аллильных комплексов, при диспропорционировании которых имеется одинаковая вероятность попадания радиоактивности в этилен и бутен.

Бэнкс и Бейли⁸⁶ постулировали четырехцентровый механизм как общий механизм различных реакций олефинов (диспропорционирования, изомеризации, полимеризации и др.), причем реакционные пути зависят от способности катализатора осуществлять миграцию водородных атомов. В частности, диспропорционирование происходит при адсорбции двух молекул олефина с образованием четырехцентрового комплекса и десорбции с разрывом двух противоположных связей без миграции водорода.

Результаты многочисленных опытов по диспропорционированию моноолефинов разнообразного строения^{6, 7, 8}, а также диолефинов¹⁴ и ацетиленов¹⁵ хорошо согласуются с предположением об образовании промежуточного поверхностного циклобутана и служат дополнительным аргументом в пользу «квазициклобутанового» механизма.

Таким образом, оказывается возможным исключить схему «линейного» механизма диспропорционирования олефинов⁹⁰, согласно которой из пропилен-¹⁴C-2 должны были бы образоваться радиоактивные этилен и бутен-1.

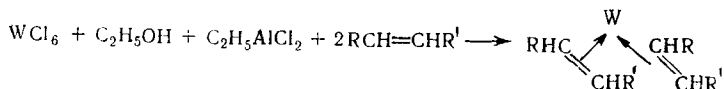


Значительно более полную информацию о механизме реакции представляет гомогенное диспропорционирование.

При обсуждении механизма гомогенного диспропорционирования Кальдерон и сотр.¹⁷⁻¹⁹ исходили также из предположения о промежуточном четырехчленном циклическом соединении как переходном состоянии, причем возможность его образования целиком рассматривается на основании представлений о координации олефинов с переходными метал-

лами. Согласно концепции этих авторов, диспропорционирование олефинов состоит из трех последовательных стадий: образования комплекса *бис*-олефин — металл, трансалкилиденирования и, наконец, обмена олефинов в комплексе.

Первая стадия реакции, т. е. образование *бис*-олефинового комплекса с вольфрамом, вероятно, включает в качестве начальной ступени взаимодействие W^{VI} с $C_2H_5AlCl_2$ в присутствии свободного олефина, что приводит к восстановлению W^{IV} до W^{IV} : (Способность алюминийорганических



соединений восстанавливать галогениды переходных металлов хорошо известна).

Далее W^{IV} координирует две молекулы олефинового лиганда в *цис*-конфигурации с образованием, таким образом, *бис*-олефинового комплекса. Олефиновые связи в последнем, возможно, делокализованы, как в аналогичной структуре норборнадиеновольфрамотетракарбонила. Предполагается, что две молекулы олефина образуют четырехчленный цикл — квадратное основание тетрагональной пирамиды с атомом вольфрама в вершине. Что касается расположения остальных лигандов, то оно пока не определено. Не ясна также роль этанола в каталитической реакции.

Следующей стадией является трансалкилиденирование, заключающееся в разрыве двойных связей, ослабленных благодаря координации олефина с металлом (W^{IV}), и образовании новых кратных связей:

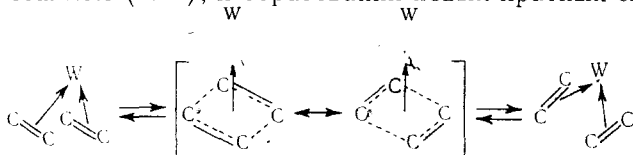
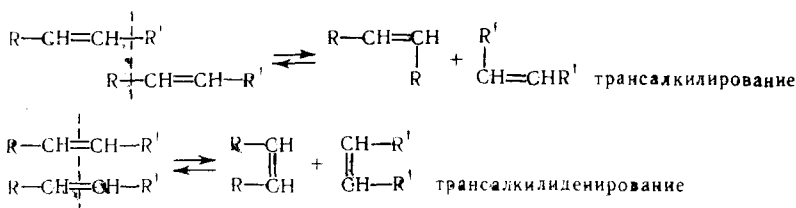
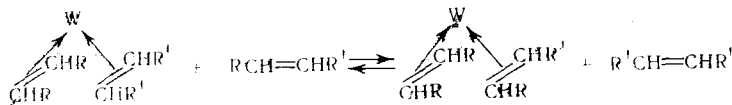


Схема трансалкилиденирования, т. е. обмена именно алкилиденовых групп при диспропорционировании, а не алкильных, получила экспериментальное доказательство в опытах с дейтерированными олефинами^{18, 19}:



Изотопный состав продуктов согласовывался только с четырехцентровым механизмом.

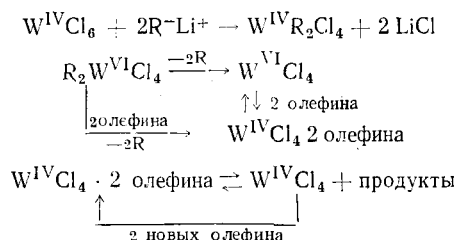
Наконец, последняя ступень реакции — обмен олефиновых лигандов в координационном комплексе — чередуется с предыдущей стадией — трансалкилиденированием:



Высокая скорость гомогенного диспропорционирования может быть объяснена только благодаря очень быстро протекающей последней ста-

дин, т. е. обмену олефиновых лигандов. Известны примеры^{91, 92} быстрых реакций обмена в некоторых комплексах олефинов с металлами. Так, замещение этилена в соли Цейзе $K[(CH_2=CH_2)PtCl_3] \cdot H_2O$ на другие олефиновые лиганды происходит очень быстро^{91, 93}.

Дальнейшим подтверждением роли координационного взаимодействия в механизме диспропорционирования олефинов явилась работа Вана и Менапаче²⁰ с применением каталитической системы, состоящей из гексахлорида вольфрама и *n*-бутиллития. Предложенная ими схема реакции включает замещение двух атомов хлора в гексахлориде вольфрама на две алкильные группы, последующее моно- или бимолекулярное восстановление W^{VI} в W^{IV} , и координацию последнего с двумя молекулами пентена-2:



Образование продуктов реакции из промежуточного координационного комплекса $WCl_4 \cdot 2 \text{ олефина}$ и регенерацию катализатора можно объяснить в соответствии с представлениями, данными Кальдероном и сотр.^{18, 19}

Некоторые сведения, касающиеся механизма реакции, можно получить из анализа результатов, сообщенных недавно Котари и Тацума⁹². Авторы нашли, что каталитическая система WCl_6 — этилалюминий дихлорид может катализировать и реакцию алкилирования, и реакцию диспропорционирования в зависимости от способа проведения процесса. Если вначале готовится катализатор (в толуоле), а затем прибавляется олефин (пентен-2), то происходит быстрое алкилирование толуола. При добавлении к толуолу пентена-2, затем гексахлорида вольфрама и, наконец, этилалюминийдихлорида в основном идет диспропорционирование. Авторы предположили, что каталитически активный комплекс содержит восстановленный вольфрам (W^{IV}), который координирован с растворителем и алюминием посредством хлорных мостиков. «Квазициклобутан-вольфрамовый» комплекс может быть переведен в каталитически неактивное состояние при действии толуола.

Следует отметить, что в последнее время появились данные, указывающие на возможность трактовать ход гомогенного диспропорционирования посредством несогласованного механизма, включающего стадию окислительного присоединения. Так, Кассар, Итон и Гальперн при изучении катализируемой соединениями родия валентной изомеризации кубана, пришли к выводу, что эта реакция протекает по механизму несогласованного окислительного присоединения и высказали предположение о возможности соответствующего пересмотра механизма ряда реакций, в том числе реакции диспропорционирования⁹⁴.

В. СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ

Стереохимия гетерогенного диспропорционирования практически не изучалась; некоторые наблюдения относительно соотношения *транс*- и *цис*-форм продуктов реакции были сделаны лишь при диспропорциони-

рования олефинов C_3-C_5 на окисном молибденовом катализаторе⁵. Кроме того, в отдельных работах просто фиксировались количества *цис-транс*-изомеров. В настоящее время поэтому не представляется возможным сделать какие-либо выводы о стереоселективности гетерогенных катализаторов диспропорционирования.

Гораздо ярче выражена стереоспецифичность гомогенных каталитических систем. Стереохимия гомогенного диспропорционирования была изучена при использовании комплексных катализаторов на основе вольфрама^{19, 20}, а также нитрозильных комплексов молибдена²².

Первоначально было найдено¹⁹, что при диспропорционировании пентенов и гексенов (с внутренним положением двойной связи) на каталитической системе $WCl_6 + C_2H_5AlCl_2 + C_2H_5OH$ *транс-цис*-продукты образуются в термодинамически предсказанном отношении. При этом конечные отношения изомеров не зависят от *транс/цис* соотношения в исходных олефинах.

Более подробно стереохимия гомогенного диспропорционирования изучалась²⁰ на комплексном катализаторе $WCl_6 + C_4H_9Li$, причем в качестве исходных олефинов применяли чистые *цис*- и *транс*-изомеры пентена-2, а также их смесь. Результаты этого исследования отличны от предыдущих. Оказалось, что соотношение изомеров в продуктах реакции в известной степени зависит от *транс/цис* распределения в исходных олефинах. Последний фактор определяет также степень превращения олефинов. *Транс*-изомер значительно медленнее реагирует, чем *цис*-или смесь *транс-цис*-изомеров.

Стереоспецифичность катализатора достаточно высока; например, при диспропорционировании смеси, состоящей из 46% *транс*- и 54% *цис*-изомеров пентена-2, конечное отношение *транс-цис* для бутена-2 было равно 4,2, что соответствовало 81% *транс*-формы.

Все эти факты получили достаточно убедительное объяснение на основании предположения об образовании промежуточного *бис*-олефинового комплекса²⁰. Так, меньшая реакционная способность *транс*-пентена-2 сравнительно с *цис*-изомером, очевидно, обусловлена стерическими затруднениями, возникающими при координации *транс*-олефинов с металлом.

Расхождение в результатах зависимости *транс/цис* отношения продуктов реакции от стереохимического состава исходного олефина, полученных на различных катализаторах, вероятно, может быть объяснено дополнительной стереоизомеризацией, которая может иметь место за счет катионных фрагментов с алюминием.

Из гомогенных катализаторов наивысшей стереоселективностью обладают нитрозильные комплексы молибдена $(C_5H_5N)_2Mo(NO)_2Cl_2 \cdot C_2H_5AlCl_2$, что было показано на примере превращения пентена-2 в бутен-2 и гексен-3²². Соотношения *транс/цис*-изомеров для всех трех олефинов достигают равновесного значения, независимо от изомерной природы исходного пентена 2. Однако соотношение изомеров на ранних стадиях реакции, как оказалось, значительно определяется таковым в исходном олефине.

Интересные корреляции были установлены между общей концентрацией *цис*-олефинов в реакционной смеси и степенью конверсии. Оказалось, что скорость диспропорционирования и скорость стереоизомеризации уменьшаются одновременно, что, по-видимому, свидетельствует о тесной взаимосвязи этих процессов и протекания их на одном катализаторе.

Для объяснения вышесказанного с успехом применена модель промежуточного комплекса бисолефин — металл²².

* * *

Нетрудно предсказать, что в ближайшее время будут найдены новые гомогенные системы, катализирующие диспропорционирование непредельных углеводов. Можно ожидать также, что именно с помощью гомогенного катализа окажется возможным решить многие вопросы практического приложения реакции. Раскрытие механизма действия гомогенных катализаторов диспропорционирования расширяет применение теоретических представлений химии комплексных соединений к вопросам катализа.

Вместе с тем, следует ожидать дальнейших успехов в области подбора и модификации гетерогенных катализаторов диспропорционирования олефинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. L. Banks, Бельг. пат. 620440 (1963); С. А., **59**, 8590 (1963).
2. R. L. Banks, Бельг. пат. 633418 (1963); С. А., **61**, 1690 (1964).
3. Бельг. пат. 633483 (1963); С. А., **62**, 444 (1965).
4. Голл. пат. 6400549 (1964); С. А., **62**, 2706 (1965).
5. R. L. Banks, G. C. Bailey, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **3**, 170 (1964).
6. C. P. C. Bradshaw, E. J. Howman, L. Turner, J. Catalysis, **7**, 269 (1967).
7. D. L. Crain, Там же, **13**, 110 (1969).
8. Голл. пат. 6514985 (1966); С. А., **65**, 13539 (1966).
9. N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy, J. Polymer Sci., **A1**, **5**, 2209 (1967).
10. E. Wasserman, D. A. Ben-Efraim, R. Wolovsky, J. Am. Chem. Soc., **90**, 3286 (1968).
11. K. W. Scott, N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy, J. P. Ward, 155th National Meeting Am. Chem. Soc., San Francisco, April 1968, Abstracts L54.
12. G. C. Ray, D. L. Crain, Франц. пат. 1511381 (1968); С. А., **70**, 114580 (1969).
13. D. L. Crain, Франц. пат. 1515037 (1968); С. А., **70**, 87137 (1969).
14. L. F. Heckelsberg, R. L. Banks, G. C. Bailey, J. Catalysis, **13**, 99 (1969).
15. F. Pennella, R. L. Banks, G. C. Bailey, Chem. Commun., **1968**, 1548.
16. D. Medema, W. Brunwager-Schilt, R. van Heiden, Англ. пат. 1193943 (1970); С. А., **73**, 76637 (1970).
17. Chem. and Eng. News, **45**, 51 (1967).
18. N. Calderon, H. J. Chen, K. W. Scott, Tetrahedron Letters, **1967**, 3327.
19. N. Calderon, E. A. Ofstead, J. P. Ward, W. A. Judy, K. W. Scott, J. Am. Chem. Soc., **90**, 4133 (1968).
20. J. Wang, H. R. Menapace, J. Org. Chem., **33**, 3794 (1968).
21. E. A. Zuech, Chem. Commun., **1968**, 1182.
22. W. B. Hughes, Там же, **1969**, 431.
23. E. A. Zuech, W. B. Hughes, D. H. Kubicek, E. T. Kittleman, J. Am. Chem. Soc., **92**, 528 (1970).
24. W. B. Hughes, Там же, **92**, 532 (1970).
25. П. Г. Джонсон, Нефтехимия за рубежом. М., ЦНИИТЭНефтехим., 1968, вып. 4, 28.
26. P. H. Johnson, Hydrocarbon Process., **46**, № 4, 149 (1967).
27. Chem. Week., July 23, 70 (1966).
28. Phillips Petroleum Co., Hydrocarbon Process, **46**, 232 (1967).
29. Chem. and Eng. News, **46**, 34 (1968).
30. R. S. Logan, R. L. Banks, Oil Gas J., **66**, 131 (1968).
31. R. S. Logan, R. L. Banks, Hydrocarbon Process, **47**, № 6, 135 (1968).
32. J. W. Davison, Ам. пат. 3442970 (1969); С. А., **71**, 38316 (1969).
33. R. L. Banks, Ам. пат. 3431316 (1969); РЖХим., **1970**, 10Н12П.
34. L. Heckelsberg, R. L. Banks, Ам. пат. 3445541 (1969); РЖХим., **1970**, 12Н13П.
35. R. L. Banks, Пат. ФРГ 1280869 (1969); РЖХим., **1970**, 11Н34П.
36. G. C. Bailey, Catal. Revs., **3**, 37 (1969).
37. R. L. Banks, Ам. пат. 3261879 (1966); С. А., **65**, 12105 (1966).
38. Ам. пат. 3236912 (1966); РЖХим., **1967**, 9П131П.
39. F. T. Sherk, Ам. пат. 3296330 (1967); С. А., **66**, 104661 (1967).
40. Suchiko Yoshitomi, Nengyo Kyokaishi, **46**, 514 (1967); РЖХим., **1968**, 14Н16.
41. Голл. пат. 6608427 (1967); С. А., **69**, 43389 (1968).
42. L. Turner, E. J. Hofman, C. P. C. Bradshaw, Англ. пат. 1056980 (1967); РЖХим., **1967**, 17П138П.
43. L. Heckelsberg, Ам. пат. 3365513 (1968); С. А., **68**, 61424 (1968).

44. Голл. пат. 6410487 (1965); С. А., 63, 5528 (1965).
45. R. Wilson, L. Larson, Ам. пат. 3346661 (1967); РЖХим., 1969, 13Н12П.
46. R. M. Marsheck, Англ. пат. 1128091 (1968); РЖХим., 1969, 10Н23П.
47. E. J. Hofman, L. Turner, K. V. Williams, Англ. пат. 1106015 (1968); РЖХим., 1969, 13Н13П.
48. L. Turner, E. J. Hofman, K. V. Williams, Англ. пат. 1106016 (1968); РЖХим., 1969, 13Н14П.
49. H. J. Alkema, R. Van Helden, Англ. пат. 1117968 (1968); РЖХим., 1969, 8Н17П.
50. Голл. пат. 6610195 (1967); С. А., 67, 53613 (1967).
51. L. Turner, C. P. C. Bradshaw, Англ. пат. 1103976 (1968); С. А., 68, 86834 (1968).
52. В. В. Атлас, И. И. Письман, А. М. Бахши-Заде, Хим. промыш., 1969, 734.
53. L. F. Heckelsberg, R. L. Banks, G. C. Bailey, Ind. Eng. Chem., Proc. Res. Develop., 7, 29 (1968).
54. R. Dixon, Ам. пат. 3485890 (1969); С. А., 72, 42719 (1970).
55. Chem. and Eng. News, 48, 60 (1970).
56. Голл. пат. 6511659 (1966); С. А., 64, 19408 (1966).
57. L. Turner, E. J. Hofman, C. P. C. Bradshaw, Англ. пат. 1054864 (1967); РЖХим., 1967, 22П126.
58. E. J. Hofman, L. Turner, K. V. Williams, C. P. C. Bradshaw, C. Patrick, Англ. пат. 1093784 (1967); РЖХим., 1968, 20Н16П.
59. L. Turner, K. V. Williams, Англ. пат. 1096250 (1967); РЖХим., 1968, 17Н16П.
60. E. J. Hofman, L. Turner, Англ. пат. 1105563 (1968); РЖХим., 1969, 11Н10П.
61. E. J. Hofman, C. P. C. Bradshaw, L. Turner, Англ. пат. 1105564 (1968); РЖХим., 1969, 12Н8П.
62. C. P. C. Bradshaw, L. Turner, Англ. пат. 1121806 (1968); С. А., 69, 76595 (1968).
63. E. J. Hofman, B. Mc Grath, Англ. пат. 1123500 (1968); РЖХим., 1969, 5Н25П.
64. W. H. Davenport, V. Kollonitsch, Ch. H. Kline, Ind. Eng. Chem., 60, № 11, 10 (1968).
65. B. P. Mc Grath, K. V. Williams, Англ. пат. 1159055 (1969); РЖХим., 1970, 5Н13П.
66. B. P. Mc Grath, K. V. Williams, Англ. пат. 1159056 (1969); РЖХим., 1970, 9Н12П.
67. K. V. Williams, L. Turner, Англ. пат. 1116243 (1968); С. А., 69, 29085 (1968).
68. L. Heckelsberg, Ам. пат. 3340322 (1967); РЖХим., 1968, 21Н16П.
69. L. Turner, K. V. Williams, Англ. пат. 1096200 (1967); РЖХим., 1968, 20Н15П.
70. L. F. Heckelsberg, R. L. Banks, G. C. Bailey, Ind. Eng. Chem., Proc. Res. Develop., 8, 259 (1969).
71. R. L. Banks, Ам. пат. 3442969 (1969); С. А., 71, 38315 (1969).
72. Голл. пат. 6814835 (1969); С. А., 71, 49211 (1969).
73. L. F. Heckelsberg, Ам. пат. 3444262 (1969); РЖХим., 1970, 11Н22П.
74. L. Heckelsberg, Ам. пат. 3395196 (1968); С. А., 69, 60530 (1968).
75. Г. В. Исагулянц, Л. Ф. Рар, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1362.
76. Г. В. Исагулянц, Ю. И. Дербенцев, А. А. Баландин, Там же, 1967, 474.
77. Г. В. Исагулянц, Н. И. Ершов, Ю. И. Дербенцев, Я. Т. Эйдуз, Там же, 1968, 1234.
78. В. В. Атлас, И. И. Письман, М. А. Далин, Хим. промыш., 1968, 581.
79. E. S. Davie, D. A. Whan, C. Kemball, Chem. Commun., 1969, 1430.
80. J. W. Begley, R. T. Wilson, J. Catalysis, 9, 375 (1967).
81. M. L. Lewis, G. B. Willis, Там же, 15, 140 (1969).
82. В. В. Атлас И. И. Письман, А. М. Бахши-Заде, Нефтеперераб. и нефтехимия, 1969, № 5, 30.
83. S. Shid, M. Tsukada, T. Oka, J. Chem. Phys., 45, 3483 (1967).
84. J. C. Mol, J. A. Mogliijn, C. Boelhouwer, J. Catalysis, 11, 87 (1968).
85. J. C. Mol, J. A. Mogliijn, C. Boelhouwer, Chem. Commun., 1968, 633.
86. D. L. Banks, G. C. Bailey, J. Catalysis, 14, 276 (1969).
87. F. F. Woody, M. J. Lewis, G. B. Willis, Там же, 14, 389 (1969).
88. A. Clark, C. Cook, Там же, 15, 420 (1969).
89. C. T. Adams, S. G. Brandenberger, Там же, 13, 360 (1969).
90. D. A. Dowden, Anales real Soc. espan. Fis. Quim., 61, 326 (1965); цит. по ⁸⁵.
91. R. Cramer, J. Am. Chem. Soc., 89, 4621 (1967).
92. Chem. Eng. News, Sept. 28, 1970, стр. 39.
93. I. S. Anderson, J. Chem. Soc., 1936, 1042.
94. L. Cassar, Ph. E. Eaton, J. Halpern, J. Am. Chem. Soc., 92, 3515 (1970).

Институт химической физики АН СССР
Саратовский гос. университет им. Н. Г. Чернышевского
Московский гос. педагогический институт им. В. И. Ленина