

УДК 541.128—547.1'13

**МЕХАНИЗМ РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ  
И РОЛЬ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ЧАСТИЦ В КАТАЛИЗЕ**

**Долгоплоск Б. А.**

Рассмотрены пути распада металлорганических соединений переходных металлов (Mo, W, Ta, Re, Pt, Pd, Rh, Cr, Nd, Y, Nb), в момент образования. Для метильных, бензильных, триметилсилиметильных и неофильтальных производных определяющим является  $\alpha$ -распад, сопровождающийся образованием карбеновых и карбиноевых частиц. Распад протекает без наслоения радиальных стадий. Рассмотрен механизм цепного процесса метатезиса олефинов и циклоолефинов под влиянием карбеновых комплексов переходных металлов. На основании представлений о первичном образовании металлорганических соединений при окислительном присоединении углеводородов к нульвалентным металлам, высказаны соображения о химической природе элементарных актов в реакциях гидрогенолиза, изомеризации углеродного скелета, дегидрирования и гидрирования углеводородов.

Библиография — 108 ссылок.

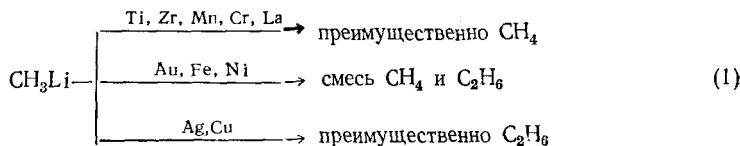
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1086
II. Механизм распада металлорганических соединений переходных металлов в момент образования. Соотношение реакций $\alpha$ -диспропорционирования и рекомбинации групп . . . . .	1088
III. Цепной процесс метатезиса под влиянием карбеновых комплексов переходных металлов . . . . .	1092
IV. О механизме элементарных актов при каталитических превращениях углеводородов под влиянием соединений переходных металлов . . . . .	1096

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Изучению путей распада металлорганических соединений переходных металлов посвящено очень большое количество исследований. Еще в работах Кондырева и Фомина [1], опубликованных в 1915 г., было показано, что продуктами разложения металлорганических соединений, образующихся при взаимодействии алкилмагнийгалогенидов с галогенидами переходных металлов, являются насыщенные и ненасыщенные углеводороды, соответствующие алкильным группам исходного соединения  $R\text{MgX}$ . Более подробно эти реакции были впоследствии изучены в многочисленных работах Карава и многих других исследователей (см., например, [2—10]).

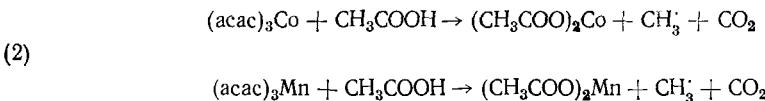
При распаде алкильных производных, как правило, образуются соответствующие углеводороды  $R_{-n}$  и  $R_{-n}$  (алкан и алкан) и некоторое количество продуктов рекомбинации ( $R-R$ ). Если  $R$  — бензил, фенил, неопентил или другие группировки, не содержащие H-атома в  $\beta$ -положении к связи  $C-M$ , то главным продуктом распада является  $R-R$ . При взаимодействии метиллития с галогенидами ряда металлов в зависимости от природы последних основные продукты реакции — метан и этан [5]:



γ

Механизм этих реакций рассматривался, главным образом, на основе представлений о протекании свободно-радикальных стадий. Пред-

ставления о промежуточных радикальных стадиях распада и в настоящее время используются многими исследователями для объяснения механизма образования конечных продуктов реакции, хотя для этого нет прямых экспериментальных доказательств. В частности, «улавливание» этих промежуточных продуктов распада стиролом может быть обусловлено присоединением к нему металлоганического соединения переходного металла. В работах [11–13] было впервые экспериментально показано, что в присутствии акцепторов свободных радикалов, например  $\alpha$ -метилстирола, состав продуктов взаимодействия  $C_2H_5MgBr$  и  $C_2H_5Li$  с  $NiCl_2$ ,  $CoCl_2$  и  $TiCl_4$  не изменяется. В случае  $NiCl_2$  и  $CoCl_2$  образуются эквимолярные количества этана и этилена; в случае  $TiCl_4$  значительная часть этилена исчезает за счет полимеризации. Отсутствие радикальных стадий отмечалось также и в реакциях окислительного присоединения этилбромида к  $Co^0$  и  $Ni^0$  [14]. Сам по себе факт образования эквимолярных количеств этана и этилена указывает на нерадикальную природу процесса, так как этильные свободные радикалы легко отрывают H-атом от растворителя. Свободно-радикальные реакции, как было показано, гладко протекают в тех случаях, когда в металлоганическом соединении весьма выгодным оказывается восстановление  $M^{n+1}$  в  $M^n$ , например, при переходе стабильных комплексных соединений  $Co^3$  или  $Mn^{3+}$  в нестабильные ионные формы [15]:



Гомолитический распад по связи C—M, сопровождающийся образованием свободных радикалов, известен для соединений, характеризующихся низкой энергией этой связи. Однако в большинстве случаев энергии связей углерод — переходный металл составляют 30—60 ккал/моль [16], и нестабильность указанных соединений в момент образования требует особого объяснения. Помимо подробно изученных путей распада, ведущих к образованию продуктов  $\beta$ -диспропорционирования ( $R_{-n}$  и  $R_{+n}$ ) и рекомбинации ( $R—R$ ), во многих случаях превалирующим оказывается  $\alpha$ -распад, сопровождающийся образованием карбеновых и карбиноновых комплексов переходных металлов.

Образование карбеновых комплексов тантала при разложении  $[(CH_3)_3CCCH_2]_3Ta$  и  $(C_6H_5CH_2)_3Ta$  было показано в работах [17, 18]. Продуктами реакции были соответственно  $[(CH_3)_3CCCH_2]_3Ta = CHC \cdot$  ·  $(CH_3)_3$  и  $(C_6H_5CH_2)_3Ta = CHC_6H_5$ . Образование трех и более молекул метана при распаде тетраметилтитана было показано в [19].  $\alpha$ -Диспропорционирование метильных групп, сопровождающееся образованием метана, было доказано на примере распада  $(CD_3)_4Ti$  [20]. Интерес к более подробному изучению реакций  $\alpha$ -диспропорционирования был вызван развитием представлений о карбеновой и карбиновой природе активных центров в реакциях метатезиса олефиновых и ацетиленовых углеводородов. Стабилизация карбенов переходными металлами благоприятствует протеканию реакции в сторону образования карбеновых частиц. Эффект стабилизации карбенов иллюстрируется работами Фишера [21], в которых была показана возможность получения стабильных карбеновых комплексов переходных металлов. В этих комплексах, как правило, у карбенового углерода содержится один или два гетероатома (O, S, N), а у атома переходного металла — различные стабилизирующие лиганды.

Свободные карбены, образующиеся, например, при распаде диазосоединений, являются весьма реакционно-активными частицами, неспособными к развитию избирательных реакций, а стабильные карбеновые комплексы Фишера характеризуются низкой реакционной способностью. Особый интерес представляют карбеновые и карбиноевые комплексы, возникающие при распаде металлоганических соединений переходных металлов в момент их образования и занимающие по хими-

ческой активности промежуточное положение между указанными выше частицами.

Ниже мы приводим экспериментальные результаты исследований, проведенных в нашей лаборатории, по изучению доли реакций  $\alpha$ -распада для соединений различных переходных металлов.

## II. МЕХАНИЗМ РАСПАДА МЕТАЛЛОГРАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В МОМЕНТ ОБРАЗОВАНИЯ. СООТНОШЕНИЕ РЕАКЦИЙ $\alpha$ -ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ И РЕКОМБИНАЦИИ ГРУПП

В качестве алкилирующих агентов при взаимодействии с галогенидами металлов были использованы металлогоранические соединения лития, или магния, содержащие группы, не способные к  $\beta$ -распаду [ $\text{CH}_3-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ ]. Исследованные металлы (Pt, Pd, Cr, Rh, Mo, Re, W, Ta, Nb, Co) находят широкое применение в катализе превращений углеводородов. В последние годы некоторые из них (Mo, W, Re и Ta) в комбинации с алкилирующими агентами стали применяться для инициирования цепных процессов метатезиса олефинов и циклоолефинов.

а) Реакция  $\text{CD}_3\text{Li}$  с  $\text{MoCl}_5$  и  $\text{WCl}_6$  [22, 23]. Реакция проводилась в растворе дигидрилого эфира при  $20^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Выход продуктов взаимодействия приведен в табл. 1. Продукты реакции не содержат Н-

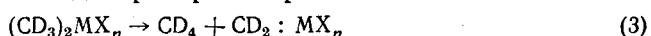
ТАБЛИЦА 1

Состав газообразных продуктов реакции  $\text{CD}_3\text{Li}$  с  $\text{MCl}_n$

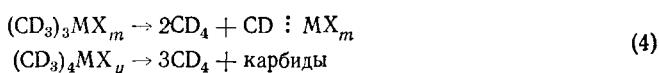
$\text{MCl}_n$	$\text{CD}_3\text{Li}/\text{MCl}_n$	Выход, % от $\text{CD}_3\text{Li}$			Баланс $\text{CD}_3$ -групп, %	$2\text{CD}_4 + \text{CD}_3 - \text{CD}_3^*$
		$\text{CD}_4$	$\text{CD}_3 - \text{CD}_3$	$\text{CD}_2 = \text{CD}_2$		
$\text{MoCl}_5$	1	60	4,2	3,8	68	124,2
$\text{MoCl}_5$	3	70	1,1	0,8	71,9	141,1
$\text{WCl}_6$	1	11	66	0,8	77,8	88
$\text{WCl}_6$	2	20	46	1,5	67,5	86
$\text{WCl}_6$	4	40	35	0,8	75,8	115

\* Приведен общий баланс групп по уравнению (3).

атомов, что указывает на отсутствие свободно-радикальных стадий. Главным продуктом реакции является  $\text{CD}_4$ , который может образоваться только за счет реакции  $\alpha$ -диспропорционирования.



Однако выход  $\text{CD}_4$ , особенно в случае  $\text{MoCl}_5$  значительно выше, чем это следует из уравнения (3), что подтверждается общим балансом найденных  $\text{CD}_3$ -групп. Данные результаты можно объяснить только углублением реакций  $\alpha$ -распада до образования карбиноевых и карбидных частиц:



При разложении выпавшего осадка водой были выделены  $\text{CD}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CDH}_3$  и  $\text{CH}_4$  в соотношении 4 : 3 : 2, что подтверждает образование подобных частиц. Следует отметить, что только небольшое количество метиленовых частиц выделяется в виде этилена или остается связанным с Mo и W. Образующийся карбен в основном расходуется, по-видимому, на реакцию с растворителем или с другими компонентами системы. Это явление характерно и для всех других описываемых ниже реакций.

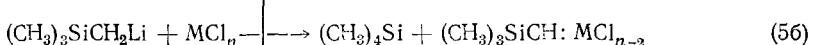
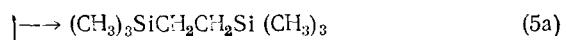
б) Реакция  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Li}$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{GeCH}_2\text{Li}$  с хлоридами различных металлов [24—29]. Реакция проводилась в бензоле при  $20^\circ\text{C}$ . При

ТАБЛИЦА 2

Состав продуктов взаимодействия  $(\text{CH}_3)_3\text{ZCH}_2\text{Li}$  с  $\text{MCl}_n$ 

$\text{MCl}_n$	$\text{RLi/MCl}_n$	Выход, % от теоретического			Общий баланс группы, %	Ссылки
		$(\text{CH}_3)_4\text{Z}$	$(\text{CH}_3)_3\text{ZCl}$	$(\text{CH}_3)_3\text{ZCH}_2 - \text{CH}_2\text{Z}(\text{CH}_3)_3$		
$Z = \text{Ge}$						
$\text{WCl}_6$	0,5	11,2	55,4	—	—	[25, 26]
$\text{WCl}_6$	1,0	11,3	43,5	—	—	[25, 26]
$\text{WCl}_6$	2,0	11,2	34,5	—	—	[25, 26]
$Z = \text{Si}$						
$\text{WCl}_6$	1,0	17,0	31,5	24—26	90,5	[24, 26]
$\text{WCl}_6$	2,0	23,5	23,5	24—26	95,5	[24, 26]
$\text{MoCl}_5$	2,0	31,0	10,0	14	86	[27]
$\text{TaCl}_5$	0,5	43,0	10,0	следы	96	[27]
$\text{TaCl}_5$	1,0	35,0	12,0	11	93	[27]
$\text{ReCl}_5$	0,5	7,6	9,5	81	105,7	[29]
$\text{ReCl}_5$	1,0	20,0	5,4	55	100,4	[29]
$\text{NbCl}_5$	1,0	40,0	6,0	18	104	[29]
$\text{CoCl}_2$	0,1	20,0	следы	61	101	[29]
$\text{RhCl}_3$	0,1	43,0	следы	16	102	[28]
$\text{PtCl}_4$	0,1	16,0	8,0	55	95	—
$\text{PdCl}_2$	0,1	17,0	2,0	55	91	[28]

использовании хлоридов W, Mo, Ta, Re и Nb процесс начинался в растворе, а в случае Co, Rh, Pt и Pd система была гетерогенной. В этом случае хлорид металла брали в десятикратном избытке по отношению к литийорганическому соединению, что обеспечивало полное израсходование последнего. Взаимодействие литийорганического соединения с галогенидом металла может протекать в следующих основных направлениях:



Возможность протекания радикальных стадий исключается из рассмотрения, так как было показано [24], что при проведении реакции в пердейтеробензole образуются аналогичные продукты, которые не содержат атомов дейтерия. При проведении реакций в тридейтеротолуоле ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CD}_3$ ) выделяющийся тетраметилсиликон также не содержал дейтерия. Направление (5a) характерно для обычного распада, ведущего к образованию продукта рекомбинации. Направления (5b) и (5v) характеризуют долю реакций, ведущих к образованию соответственно триметилсилил- и метиленкарбеновых комплексов.

В табл. 2 приводятся экспериментальные результаты. Общий баланс триметилсилилметильных групп составлен из удвоенного количества тетраметилсиликона (в соответствии с уравнением (5b)) и количества групп, обнаруженных в виде  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . Главным направлением распада триметилгермилметильных и триметилсилилметильных производных вольфрама, возникающих при соотношениях  $\text{RLi/WCl}_6 = 0,5 \div 1,0$ , является направление (5v), ведущее к образованию метиленовых частиц. В случае соединений Ta, Nb и Rh превалирует реакция  $\alpha$ -диспропорционирования по уравнению (5b). Доля этой реакции достаточно велика для соединений Pt и Pd и даже для  $\text{CoCl}_2$ , хотя главным продуктом реакции в данных случаях является продукт рекомбинации ( $\text{R}-\text{R}$ ). Следует отметить образование заметных количеств  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  при взаимодействии  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Li}$  с  $\text{PtCl}_4$ .

Полученные результаты указывают на то, что образование карбеноевых частиц при распаде металлогорганических соединений характерно не

ТАБЛИЦА 3

Состав продуктов взаимодействия литий- и магнийорганических соединений (A) с  $MCl_n$  в диэтиловом эфире при  $20^\circ$

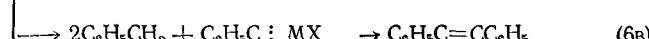
$MCl_n$	A/ $MCl_n$	Выход, % от теоретического				Ссылка
		толуол	стильбен	толан	дibenзил	
$A = C_6H_5CH_2MgCl$						
MoCl <sub>5</sub>	3,0	14—16	0,8—1,5	0,3—0,7	25—27	[30]
WCl <sub>6</sub>	0,7	22	0,1	0	7,7	[31]
WCl <sub>6</sub>	4,0	17,7	0,5	0	19,1	[31]
ReCl <sub>5</sub>	3,0	22—27	1,7—2,0	0	18—20	[31]
RnCl <sub>3</sub>	2,8	26—29	1,2—1,6	0	29—33	[32]
PdCl <sub>2</sub>	1,5	30—34	0,8—1,2	0	20—38	[32]
PtCl <sub>4</sub>	4,0	33—34	9—10	0	14—18	[32]
CrCl <sub>3</sub>	2,5	32—36	1,1—1,4	0	13,8—14,3	[32]
$A = C_6H_5CH_2Li$						
NdCl <sup>*</sup>	2,0	33—57	1,8	0,8	4,2	[33, 34]
YCl <sub>3</sub>	3,0	46	5,0	7,5	4,0	[33, 34]

\* В ТГФ.

только для переходных металлов, участвующих в реакциях метатезиса, но и для металлов платиновой группы.

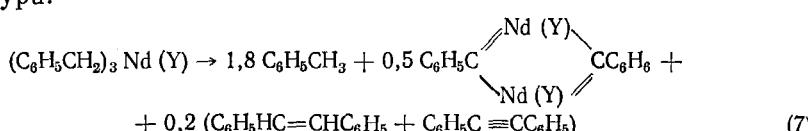
в) Реакция бензильных производных Mg и Li с  $MX_n$  [30—34]. Был изучен состав продуктов взаимодействия бензилмагнийхлорида в диэтиловом эфире с галогенидами различных металлов. Контрольными опытами в пердейтеродиэтиловом эфире было показано, что в случае  $PdCl_2$  количество образующегося  $C_6H_5CH_2D$  не превышает 5% от общего количества выделяющегося толуола. По-видимому, образование  $C_6H_5CH_2D$  обусловлено металлированием диэтилового эфира металлорганическим соединением палладия. При проведении реакции бензилмагнийхлорида с  $MoCl_5$  в пердейтеродиэтиловом эфире  $C_6H_5CH_2D$  не образуется.

Взаимодействие  $C_6H_5CH_2MgCl$  с галогенидами металлов может протекать в следующих основных направлениях:



Карбеновые и карбиноевые фрагменты частично могут сбрасываться в виде стильбена и толана. Из проведенных в табл. 3 данных видно, что в случае магнийорганических соединений главным продуктом реакции является толуол, на образование которого расходуется 40—70% бензильных групп металлорганического соединения. В случае  $PtCl_4$  образуется значительное количество (9—10%) стильбена.

Особо следует отметить, что в случае  $NdCl_3$  и  $YCl_3$  с выходом более 90% от теоретического образуется стабильное, растворимое в углеводородах металлорганическое соединение, которому приписывается димерная структура:

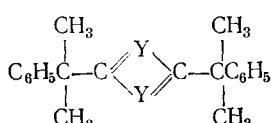


В этих соединениях на каждый атом Nd или Y приходится один фрагмент бензильной группы. При действии на них  $D_2O$  количественно выделяется  $C_6H_5CD_3$ . В случае неофиллития количественно образуется

ТАБЛИЦА 4

Состав продуктов взаимодействия литий- и магнийорганических соединений (A) с хлоридами переходных металлов при комнатной температуре

$MCl_n$	$A/MCl_n$	Доля реакций, %	
		$\alpha$ -распад	рекомбинация (R—R)
A = $CD_3Li$			
$MoCl_5$	1—3	96—99	1—4
$WCl_6$	1—4	34—65	35—66
A = $(CH_3)_3GeCH_2Li$			
$WCl_6$	0,5—2,0	46—67	—
A = $(CH_3)_3SiCH_2Li$			
$WCl_6$	1—2	74—76	24—26
$MoCl_5$	2	86	14
$TaCl_5$	0,5—1,0	100	0
$ReCl_5$	0,5—1,0	19—45	55—81
$NbCl_5$	0,5—1,0	82—85	15—18
$CoCl_2$	0,1	39	61
$RhCl_3$	0,1	86	14
$PtCl_4$	0,1	45	55
$PdCl_2$	0,1	45	55
A = $C_6H_5CH_2MgCl$			
$MoCl_5$	3	73—75	25—27
$WCl_6$	0,7—4,0	81—92	8—19
$ReCl_5$	3	80—82	18—20
$RhCl_3$	2,8	67—71	29—33
$PdCl_2$	1,5	62—71	29—38
$PtCl_4$	4	82—86	14—18
$CrCl_3$	2,5	86	14
A = $C_6H_5CH_2Li$			
$NdCl_3$	2—3	96	4
$YCl_3$	3	96	4
A = $C_6H_5C(CH_3)_2CH_2Li$			
$YCl_3$	3	100	0



и при гидролизе выделяются две молекулы трет-бутилбензола. По термической стабильности образующиеся комплексы аналогичны фишеровским карбеновым комплексам.

При проведении реакции  $(CH_3)_3SiCH_2Li$  с  $NdCl_3$  в бензole были получены стабильные продукты [35], которым приписывалось строение  $(CH_3)_3SiHC=Nd—CHSi(CH_3)_3$ . При разложении этого соединения



дейтерированной водой количественно выделяется  $(CH_3)_3SiCHD_2$ .

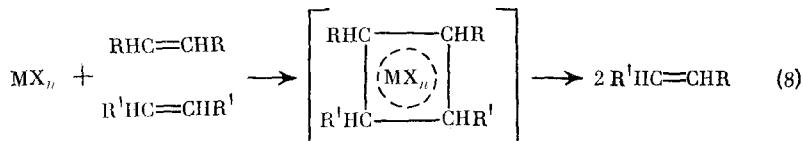
Особенно следует отметить значительную долю реакции  $\alpha$ -распада на Pt, Pd и Cr, которые широко применяются в катализе превращений углеводородов. В табл. 4 суммированы данные, характеризующие долю реакций  $\alpha$ -распада, ведущего к карбеновым частицам, и долю реакций рекомбинации групп (образование R—R). В ней приведены минимальные и максимальные значения выходов продуктов, полученных при различных соотношениях литий (магний) органических соединений и хлоридов переходных металлов.

Таким образом,  $\alpha$ -диспропорционирование групп, ведущее к образованию карбеновых и карбиновых частиц, во многих случаях является

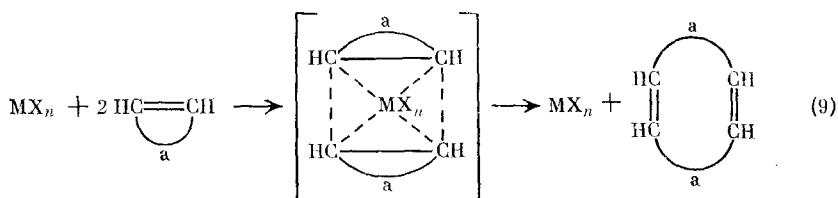
главным направлением распада металлогорганических соединений переходных металлов, если они не содержат атомов водорода у  $\beta$ -углеродного атома. Как отмечалось выше, образующиеся карбеновые и карбиноевые частицы, по-видимому, исчезают в основном за счет реакции с растворителем и только небольшая доля их обнаруживается в виде продуктов рекомбинации ( $D_2C=CD_2$ ,  $C_6H_5NC=CHC_6H_5$ ,  $C_6H_5N\equiv CC_6H_5$ ) и в комплексно-связанном состоянии с переходным металлом. Ниже будет показано, что при распаде алкильных производных некоторых переходных металлов наряду с основной реакцией  $\beta$ -распада частично протекает и  $\alpha$ -распад.

### III. ЦЕПНОЙ ПРОЦЕСС МЕТАТЕЗИСА ПОД ВЛИЯНИЕМ КАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

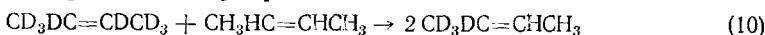
Реакция метатезиса олефинов под влиянием соединений Mo и W на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  впервые наблюдалась Бэнксом [36]. Впоследствии для проведения этих реакций были широко использованы системы на основе соединений Mo, W и Re в сочетании с металлогорганическими соединениями алюминия, олова и др. По своему составу они напоминают циглеровские системы, применяемые для процессов полимеризации олефинов и диенов. Реакции метатезиса олефинов в гомогенных системах протекают при обычных температурах с очень большой скоростью без тепловых эффектов. Предложенная вначале схема этой необычной реакции предусматривала протекание процесса по ступенчатому механизму через промежуточные стадии с образованием квазициклобутановых колец с четырьмя равноценными атомами углерода [37]:



Параллельно и независимо в работах Натта с сотр. [38, 39] развивались исследования по раскрытию циклоолефинов под влиянием тех же катализитических систем. Было показано, что катализаторы метатезиса при обычных температурах инициируют процесс полимеризации циклоолефинов с образованием полимеров, в которых количественно сохраняются двойные связи. Представления о промежуточном образовании квазициклобутанового кольца были использованы в работе [40] для объяснения механизма раскрытия циклоолефинов:



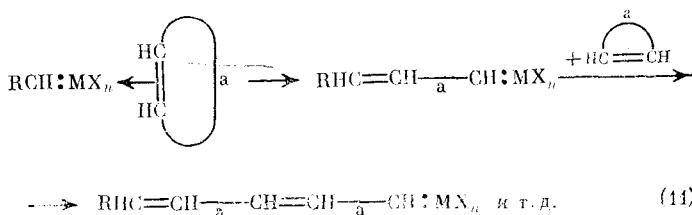
Авторы работы [41] впервые доказали, что реакция метатезиса олефинов протекает через стадию разрыва C=C-связей



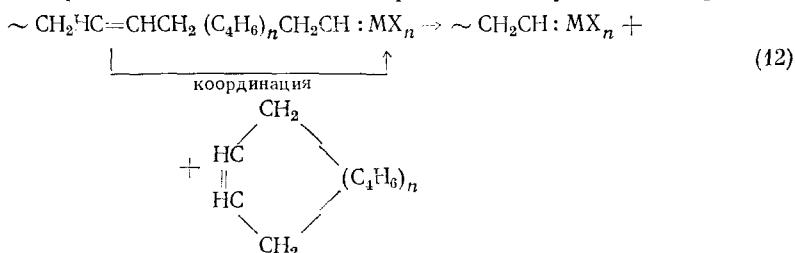
В работах [42, 43] по изучению состава продуктов разложения озонидов соополимера циклопентена, меченного  $^{13}\text{C}$ , с циклооктеном, было показано, что полимеризация циклоолефинов также протекает с разрывом двойных связей.

Впервые в работах [44–46] было показано, что при полимеризации различных циклоолефинов под влиянием катализаторов метатезиса на малой глубине конверсии образуются высокомолекулярные продукты при отсутствии олигомеров, что являлось прямым подтверждением цепной природы процесса. Инициирование полимеризации циклоолефинов

диазосоединениями, разлагающимися под влиянием  $WCl_n$ , явилось первым экспериментальным доказательством карбеновой природы активных центров [47, 48]. Для механизма роста цепи под влиянием карбеновых комплексов переходных металлов была предложена схема:

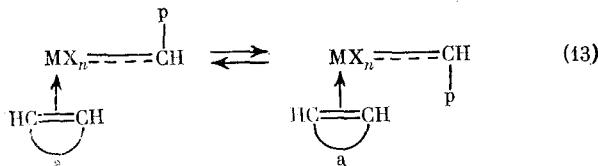


Процесс полимеризации представляет собой последовательные стадии координации мономера с активным центром (карбеновый комплекс переходного металла) и вхождения его в цепь с регенерацией активного центра. Образование высокомолекулярных продуктов указывало на малое количество действующих активных центров и сравнительно большую продолжительность их жизни. Было показано, что по этому же механизму ненасыщенные полимеры в растворе легко деструктируются с образованием набора циклических олигомерных молекул [49–53]:



Так, высокомолекулярный полибутадиен (молекулярная масса 200 000) в растворе (концентрация каучука 8–10%) под влиянием катализаторов метатезиса через 15 мин при комнатной температуре превращается в циклические олигомеры со среднечисленной молекулярной массой 1600. В случае системы  $R_2AlCl-MoCl_3(OOCOC_{17}H_{35})_2$  образующиеся олигомеры сохраняют *цис*-конфигурацию звеньев [53], а в системе  $R_2AlCl-WCl_6$  соотношение *цис*- и *транс*-звеньев в олигомерах приближается к равновесному. При полимеризации циклоолефинов в начальной стадии образуется полимер с узким молекулярно-массовым распределением (ММР) [54], что соответствует протеканию процесса по механизму живых цепей. С глубиной полимеризации увеличивается доля внутримолекулярных реакций (уравнение (12)), что приводит к постепенному расширению ММР.

Для полимеризации циклопентена была использована система  $(CH_2=CCH_2)_4Si-WCl_6$ , которая при  $-30^\circ$  образует полимер, содержащий 98% *цис*-звеньев, а при  $+30^\circ$  — полипентенамер с преимущественной (~80%) *транс*-конфигурацией звеньев [55]. Формирование *цис*- и *транс*-конфигураций звеньев в реакциях метатезиса, по-видимому, связано с актом вращения карбена по связи  $C=M$

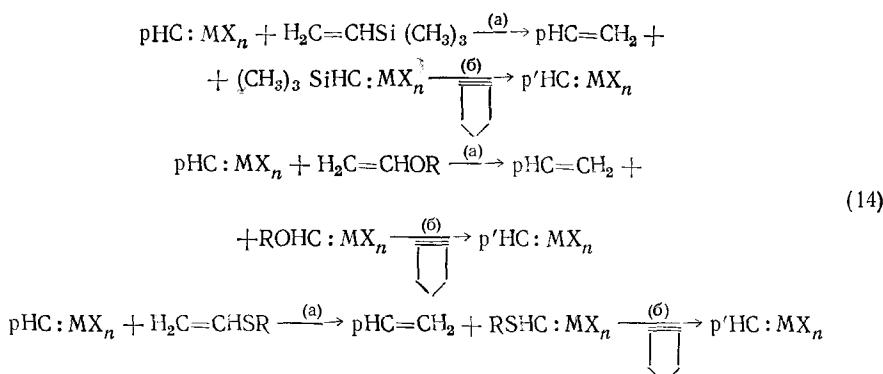


где  $p$  — полимерная цепь.

Энергию поворота карбенов в комплексе  $(C_6H_5CH_2)_3Ta=X$ , где  $X$  — карбеновые частицы, авторы работы [56] оценивают в 15–22 ккал/моль. Для катализаторов метатезиса она, по-видимому, существенно ниже и

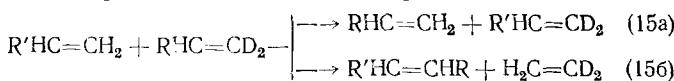
зависит от природы переходного металла и окружающих его лигандов. Впервые соображения о возможности такого механизма изомеризации были высказаны в работе [57].

Как и в других цепных процессах радикального или ионного характера, реакция метатезиса ингибитируется примесями, приводящими к образованию более стабильных карбеновых комплексов, чем комплексы растущей цепи. Было показано [58—60], что винилэтиловый эфир, винилбутилсульфид и trimетилвинилсилан уже в количестве двух молей на один моль вольфрама полностью ингибируют реакцию раскрытия циклопентена:

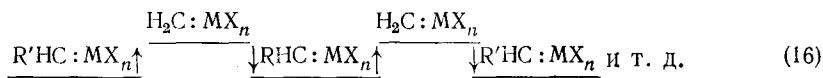


Реакция ингибируется на стадиях (14б) — перехода от относительно стабильного комплекса к более активному, образующемуся после внедрения мономера.

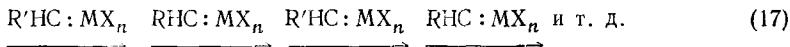
В работе [61] было показано, что при сометатезисе  $\alpha$ -олефинов реакция преимущественно протекает в сторону обмена метиленовыми фрагментами (вырожденный метатезис, реакция (15а)):



Скорость реакции (15а) в  $10^2$ — $10^3$  выше скорости реакции (15б). Механизм этого явления был рассмотрен и подтвержден в [62]. Реакция (15б) должна протекать через промежуточные стадии образования вторичных и первичных карбеновых комплексов, различающихся по реакционной способности:

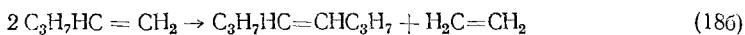
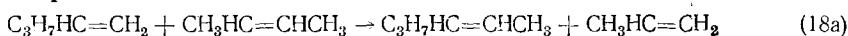


В условиях цепного процесса даже небольшие различия в реакционной способности первичных и вторичных карбенов вызывают сильное замедление реакции. Реакция (15а) протекает через стадию образования одинаковых по реакционной способности вторичных карбеновых комплексов



и поэтому скорость ее значительно выше скорости реакции (15б).

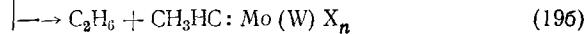
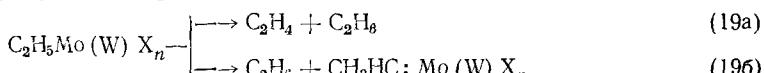
Экспериментальным подтверждением этого механизма служат результаты, полученные при сометатезисе  $\beta$ -бутина с  $\alpha$ -пентеном, взятых в эквимолярных количествах, под влиянием системы  $\text{R}_2\text{AlCl}-\text{WCl}_6$  при  $20^\circ\text{C}$ . В указанном случае в начальной стадии процесса могут протекать следующие реакции:



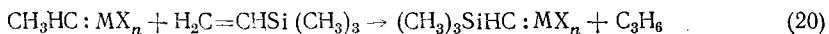
Реакция (18а) должна протекать через последовательные стадии образования карбеновых комплексов  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HC:MX}_n$  и  $\text{CH}_3\text{HC:MX}_n$ , а реакция (18б), сопровождающаяся образованием эти-

лена,— через стадии образования  $C_3H_7CH : MX_n$  и  $CH_2 : MX_n$ . Экспериментально установлено, что начальным продуктом реакции является только пропилен, а не этилен.

В первой главе данного обзора рассматривались пути образования карбеновых частиц при распаде металлогорганических соединений переходных металлов, не способных к  $\beta$ -диспропорционированию. В системах метатезиса обычно применяются алкильные производные  $Al(Sn)$ , для которых возможно  $\alpha$ - и  $\beta$ -диспропорционирование групп. Представлялось важным выяснить для указанных систем относительную долю реакций  $\alpha$ -распада, ведущих к возникновению карбеновых активных центров. С этой целью изучался состав продуктов, образующихся при взаимодействии  $(C_2H_5)_2AlCl$  с  $MoCl_3(OCOC_{17}H_{35})_2$  и  $C_2H_5AlCl_2$  с  $WCl_4(OR)_2$  в присутствии триметилвинилилсилина [58, 63].

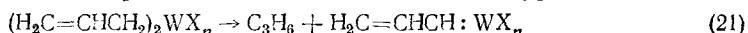


В присутствии триметилвинилилсилина должна протекать реакция, ведущая к образованию более стабильной триметилсилилкарбеновой частицы и пропилена:



Было показано, что в ходе реакции выделяется 3 (10) % пропилена в расчете на молибден (вольфрам). Отсюда следует, что в рассмотренных системах заметную роль играет реакция (19b).

Выше отмечалось, что система  $(H_2C=CHCH_2)_4Si + WCl_6$  применялась для полимеризации циклопентена при  $-30^\circ$ . Было показано [64], что реакция  $H_2C=CHCH_2Si(CH_3)_3$  с  $WCl_6$  при комнатной температуре в отсутствие мономера быстро завершается выделением пропилена в количестве, существенно превышающем возможное по уравнению (21):



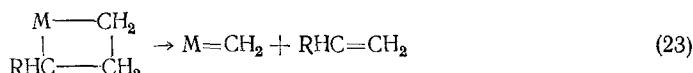
Отсюда следует, что реакция  $WCl_6$  с  $H_2C=CHCH_2Si(CH_3)_3$ , как и с  $CD_3Li$ , протекает глубже с образованием карбиновых частиц  $H_2C=CHC : WX_m$ .

В последнее время появился ряд работ [65, 66], в которых описываются реакции перераспределения ацетиленовых углеводородов под влиянием карбиновых комплексов переходных металлов. Авторы работы [67] показали, что при реакции метатезиса ацетиленовых углеводородов под влиянием  $(CH_3)_3CC \equiv W[OC(CH_3)_3]_3$  уже через две минуты при комнатной температуре достигается равновесный состав продуктов:



где  $R$  и  $R' = C_2H_5, C_3H_7$ .

Реакция метатезиса инициируется металлциклобутановыми комплексами, которые при диссоциации образуют карбеновые активные центры [68]:

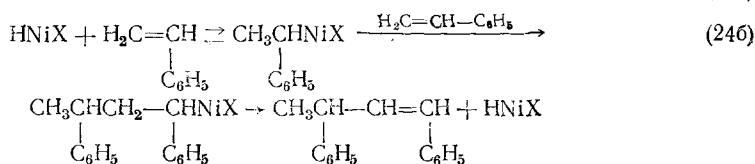
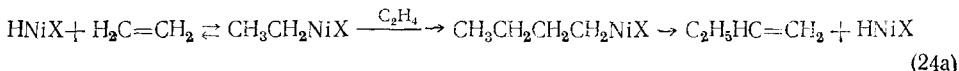


Это послужило основанием для предположения об участии металлциклобутановых интермедиатов в цепном процессе метатезиса, что вряд ли оправдано, так как металлциклобутановые комплексы являются относительно стабильными соединениями, а рост цепи в реакциях метатезиса протекает с огромными скоростями.

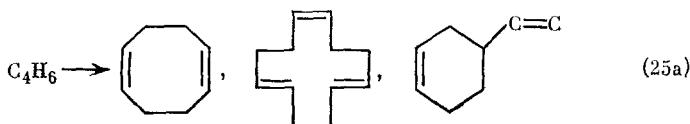
Необычные реакции метатезиса олефиновых и ацетиленовых углеводородов привлекли внимание исследователей к новому классу активных центров, возникающих в ходе химических превращений,— карбеновым и карбиновым комплексам переходных металлов. В ряде случаев они, по-видимому, являются промежуточными продуктами реакций при катализитических превращениях углеводородов.

**IV. О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ  
ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ УГЛЕВОДОРОДОВ  
ПОД ВЛИЯНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

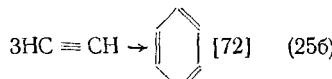
Хорошо известно, что многие катализитические превращения углеводородов протекают при низких температурах через стадии металлорганических соединений. Помимо полимеризации олефинов, диенов и их производных можно привести примеры ряда других реакций, в которых было установлено образование интермедиатов металлорганического характера. Так, например, димеризация (линейная олигомеризация) олефинов протекает через последовательные стадии образования НМХ и соответствующего металлорганического соединения [69, 70]:



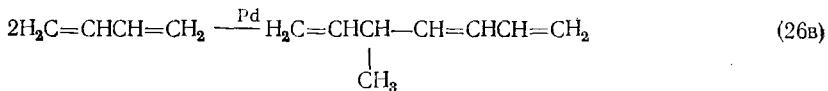
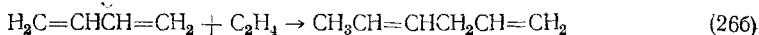
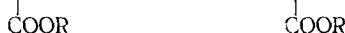
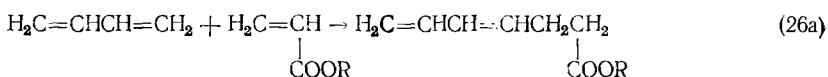
Другие реакции, в частности, реакции циклической олигомеризации олефинов, диенов и ацетиленовых соединений под влиянием восстановленных соединений переходных металлов (Ni, Co, Ti и др.) (образование винилициклогексена, циклооктадиена, циклододекатриена, ароматических производных из ацетиленовых соединений и др.), протекают кооперативно на атоме переходного металла, иногда без явно выраженных стадий образования  $\sigma$ -металлорганических соединений:



и линейные димеры и тримеры [71]

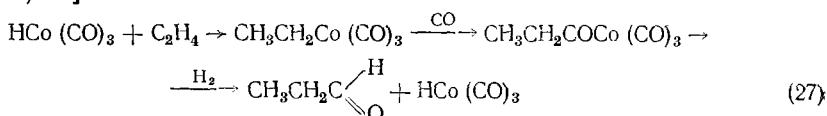


То же относится к реакциям диенилирования, протекающим под влиянием восстановленных соединений Co, Pd, Rh и др. (см., например, [73]).



Все указанные реакции протекают с миграцией H-атома.

К реакциям, протекающим через стадии образования металлорганических соединений, относится и оккосинтез под влиянием соединений Co и Rh [74, 75]:



Многие другие катализитические превращения углеводородов под влиянием переходных металлов при повышенных температурах по своему характеру также должны протекать через стадии образования металлор-

ганических соединений. Сюда относятся реакции дегидрирования, гидрирования, скелетной изомеризации и гидрогенолиза углеводородов.

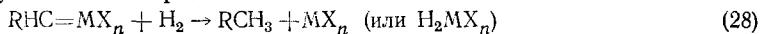
Направления химических превращений в гетерогенном катализе обычно представляются маршрутными схемами, удобными для кинетического описания процесса, но во многих случаях не раскрывающими химического смысла элементарных актов. Изучение механизма превращений металлоганических соединений в модельных системах, по-видимому, может дать дополнительную информацию о химизме отдельных стадий реакции. На основании экспериментальных данных о путях распада металлоганических соединений переходных металлов представляется возможным рассмотреть химизм реакций гидрогенолиза и изомеризации углеродного скелета соответственно через стадии образования карбеновых частиц и циклопропановых производных.

### 1. Гидрогенолиз и скелетная изомеризация углеводородов

Используемые обычно схемы механизма гидрогенолиза включают адсорбцию смежных атомов углерода на смежных атомах металла с разрывом C—H-связи. Предполагается, что для того, чтобы произошел разрыв C—C-связей, углеводородные группы, связанные с металлом, должны подвергаться дальнейшему дегидрированию вплоть до полной дегидрогенизации атомов углерода [76—78] —  $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$ . Разрывающие-



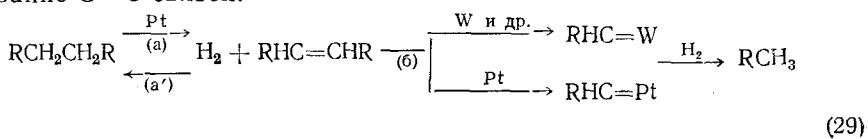
ся фрагменты далее гидрируются. Гидрогенолиз относится к такому типу катализитических реакций, которые требуют, как полагают, одновременного участия в реакции сложного ансамбля активных центров. Между тем реакция метатезиса олефинов указывает на возможность ее протекания в присутствии водорода на одном атоме металла:



По мере развития исследований в области реакций метатезиса становится ясным, что в них могут принимать участие почти все переходные металлы. К катализаторам метатезиса относят обычно только те металлы (Mo, W, Re, Ta), в присутствии которых реакции протекают с большой длиной цепи. Для указанных металлов она достигает  $10^6$ — $10^7$ . Хотя образование карбеновых частиц характерно почти для всех других переходных металлов, реакции метатезиса на них не протекают или развиваются с малой длиной цепи.

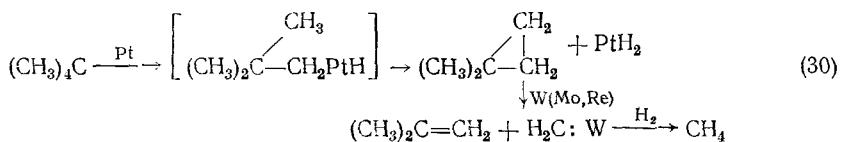
Свободные карбены в растворах в момент образования присоединяют молекулу водорода [79]. Было показано [80], что водород при  $49^\circ\text{C}$  присоединяется к стабильному карбеновому комплексу  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Подобная реакция в присутствии дейтерия должна приводить в начальной стадии к появлению двух атомов дейтерия у одного углеродного атома.

Активирующее действие небольших количеств восстановленных соединений W, Re и Mo при гидрогенолизе этана и неопентана на платиновом катализаторе [81, 82] может быть обусловлено, как было отмечено в [83, 84], их активностью в реакциях метатезиса. С этим коррелирует также тот факт, что первой стадией гидрогенолиза парафинов является образование C=C-связей:



В отсутствие соединений W, Mo и Re избыток водорода замедляет гидрогенолиз благодаря сдвигу равновесия в сторону исходного продукта (реакция (29a')). Снижение ингибирующего действия водорода в присутствии указанных металлов связано с тем, что последние более эффективны в реакциях метатезиса, чем Pt. Ускоряющее действие W и других металлов, активных в реакциях метатезиса, на гидрогенолиз

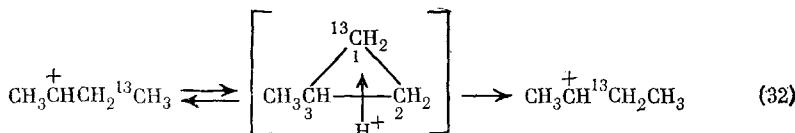
неопентана под влиянием Pt согласуется с тем, что катализаторы метатезиса весьма эффективно разлагают циклопропановые группировки.



Изучению процесса скелетной изомеризации углеводородов под влиянием катионных систем посвящено большое количество исследований. Показано [85], что под влиянием растворов суперкислот ( $HF + SbF_5$ )  $\text{n}$ -бутан-1- $^{13}\text{C}$  быстро изомеризуется в  $\text{n}$ -бутан-2- $^{13}\text{C}$ :

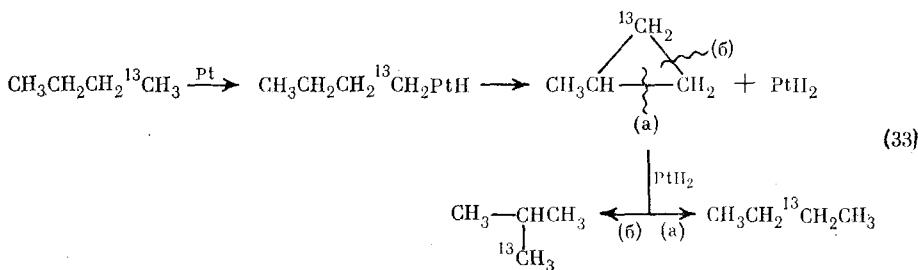


Скорость перемещения атома углерода  $^{13}\text{C}$  в  $\text{n}$ -бутане примерно равна скорости изомеризации  $\text{n}$ -пентана в изопентан на том же катализаторе. Авторы работы [85] предложили в качестве интермедиата протонированный циклопропан, который может образоваться из классического карбоний-иона:



Присоединение  $H^+$  к атому углерода (1) с разрывом связи  $C(1)-C(3)$  ведет к образованию исходного катиона; присоединение  $H^+$  к углероду  $C(2)$  с разрывом связи  $C(2)-C(3)$  приводит к образованию углеродного скелета с миграцией  $^{13}\text{C}$  в соседнее положение; а присоединение  $H^+$  к углероду  $C(1)$  с разрывом  $C(1)-C(2)$  ведет к образованию изоскелета с атомом  $^{13}\text{C}$  в метильной группе. Эти представления были использованы для объяснения механизма быстрой скелетной изомеризации  $\text{n}$ -пентана в изопентан под влиянием катионных систем [86]. Природа промежуточного состояния протонированных циклопропанов рассмотрена в работах [87—89].

Циклопропановые производные могут образоваться также при  $\alpha$ -распаде металлорганического соединения. Этим, по-видимому, определяется возможность скелетной изомеризации и на некислотных катализаторах. В работе [90] было установлено, что  $\text{n}$ -бутан-1- $^{13}\text{C}$  на платиновых пленках превращается в изобутан, содержащий метку лишь в метильной группе, и  $\text{n}$ -бутан-2- $^{13}\text{C}$ , причем отношение изобутан/ $\text{n}$ -бутан-2- $^{13}\text{C}$  сохраняется постоянным в ходе реакции. Отсюда следует, что указанные продукты должны возникать из одного интермедиата. Таким образом, описанное выше перемещение атома  $^{13}\text{C}$  на кислотных катализаторах возможно и на металлических катализаторах, не содержащих катионоактивных компонентов. Подобные превращения могут протекать через стадии образования металлорганического соединения с последующим образованием циклопропанового кольца:

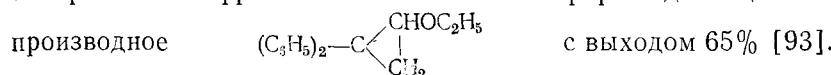


Обычные реакции (распад диазосоединений и др.), приводящие к карбеновым частицам в растворе, как правило, сопровождаются образованием циклопропановых производных и олефинов (изоолефинов), ко-

торые возникают также в результате разложения первично возникающих циклопропановых производных. Соотношение между циклопропановыми производными и олефинами зависит в первую очередь от строения карбена и, в определенной мере, от способа его получения.

По данным работы [91], выход циклопропановых производных для различных карбенов составляет (в процентах от теоретического) 80—96% для  $(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$ ; 25—51% для  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCN}$ ; 41% для  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ ; и 43—65% для  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ .

Пока нет данных о специфическом характере реакций карбеновых комплексов переходных металлов, но можно ожидать, что способность к образованию циклопропановых производных будет проявляться и в этих случаях. Образование циклопропана и его производных в реакциях метатезиса отмечалось в ряде работ [36, 63, 92]. Дифенилкарбенпентакарбонилвольфрам с этилвинилловым эфирем дает циклопропановое



Описанные выше реакции предполагают первичное образование металлорганического соединения путем окислительного присоединения углеводородов к активным нульвалентным металлам. Возможность протекания таких реакций рассматривается ниже. Реакция изомеризации  $\eta$ -пентана в изопентан, служащий исходным сырьем для получения изопрена, изучалась в ряде работ. Для объяснения механизма этого процесса на алюмоплатиновом катализаторе была предложена следующая маршрутная схема реакции [94]:

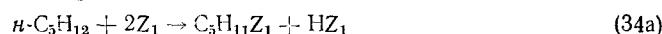
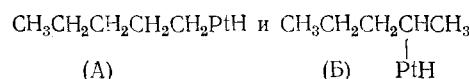
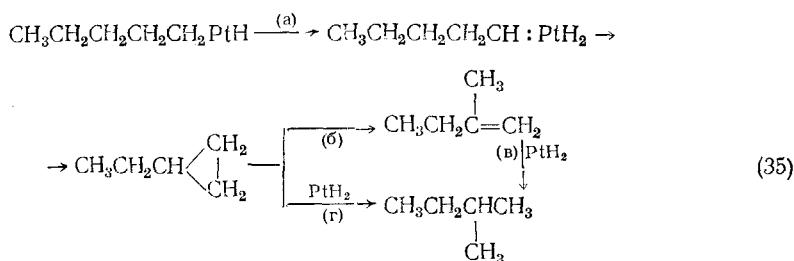


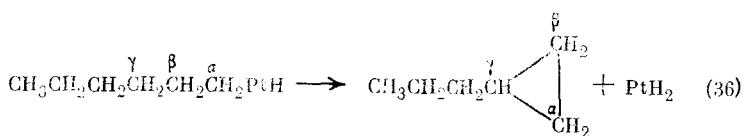
Схема предусматривает наличие на катализаторе двух типов активных центров ( $Z_1$  и  $Z_2$ ). В реакции (34a) возникает группировка типа металлорганического соединения, в реакции (34b) группировка  $[\text{C}_5\text{H}_{11}]$  передается на активный центр  $Z_2$ , на котором с участием водорода протекает акт изомеризации. Химический смысл этой стадии реакции остается неясным, так же как и роль водорода в ней. В отсутствие значительного избытка водорода (5—10 молей на 1 моль пентана) катализатор коксуется и быстроdezактивируется. Ниже при рассмотрении химизма реакций дегидрирования углеводородов приводятся аргументы в пользу первоначального протекания реакции окислительного присоединения углеводородов к металлу. Для рассматриваемой реакции первичный акт может приводить к металлорганическим соединениям двух типов:



Главный путь распада указанных соединений ( $\beta$ -диспропорционирование) ведет к пентену с нормальным углеродным скелетом, а  $\alpha$ -распад, сопровождающийся образованием карбеновых частиц, может приводить к изомеризации углеродного скелета:

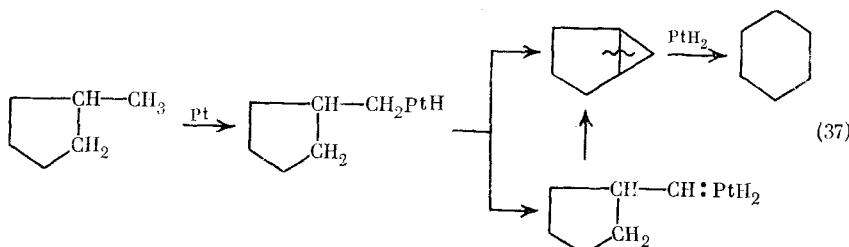


Не исключена возможность образования циклопропановых производных за счет протекания реакции  $\gamma$ -элиминирования, как это отмечено [16]:



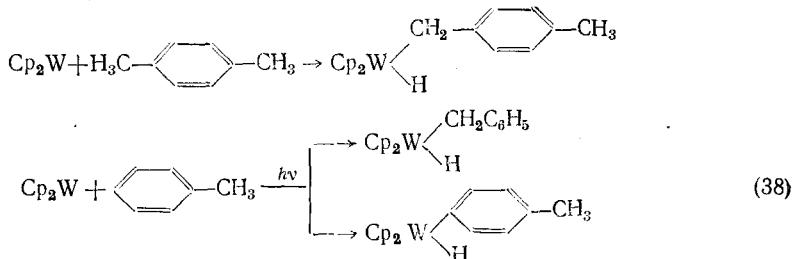
Исходя из предложенных схем, коксование катализатора может быть объяснено образованием весьма реакционноспособного аналога изобутена  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ . Водород переводит его в изопентан, что устраняет коксование катализатора.

Аналогичным образом может быть рассмотрен механизм обратимой изомеризации метилцикlopентана в циклогексан на платиновом катализаторе. И в данном случае для проведения реакции необходим значительный избыток водорода



## 2. Дегидрирование углеводородов

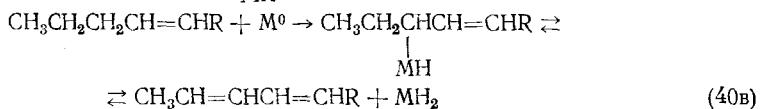
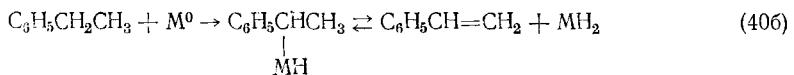
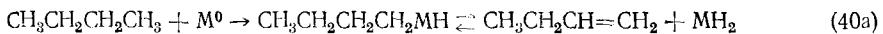
Реакция окислительного присоединения к восстановленным формам металлов хорошо известна в настоящее время. Авторы работы [95] использовали реакцию присоединения алкинилгалогенидов к карбонилу никеля для получения соответствующих  $\pi$ -аллильных комплексов. Алкил- и алкинилгалогениды легко присоединяются к ареновым комплексам  $\text{V}^0$  [96] с образованием первичных металлорганических производных. В работах Грина [97] было показано, что *n*-ксилол уже при  $60^\circ\text{C}$  присоединяется к бис-цикlopентадиенильвольфраму, а толуол реагирует с ним при обычной температуре под влиянием света в соответствии с уравнением (38).



Окислительное присоединение трифенилfosфина к нульвалентным металлам ( $\text{Pd}^0, \text{Ir}^0, \text{Rh}^0, \text{Pt}^0$ ) описано в работах [98—100]:



Поскольку в реакциях дегидрирования углеводородов преимущественно участвуют наименее координационно насыщенные атомы металла, расположенные на гранях кристаллов и в дефектах, можно ожидать, что при высоких температурах первичным актом будет окислительное присоединение, сопровождающееся образованием металлорганического соединения, распад которого ведет к продуктам дегидрирования:



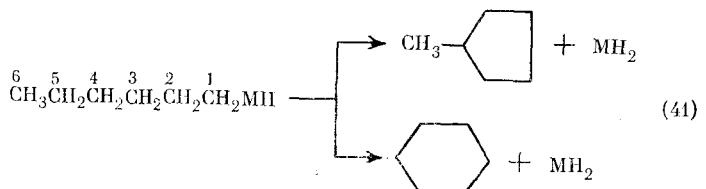
Окислительное присоединение бутана (реакция (40а)) наиболее выгодно протекает с участием метильной группы, так как в этом случае образуется более стабильное первичное металлогорганическое соединение, а акт дегидрирования протекает по обычному пути распада алкильных производных ( $\beta$ -распад). В согласии с приведенными соображениями находится тот факт, что первичным продуктом дегидрирования бутана является  $\alpha$ -бутиен, который далее изомеризуется в  $\beta$ -бутиены. В случае парафинов, содержащих большое количество  $\text{CH}_2$ -групп, возрастает доля  $\text{CH}_2$ -групп, участвующих в акте окислительного присоединения, что приводит к первичному образованию внутренних двойных связей.

В случае производных бензола (направление (40б)) реакция протекает с участием  $\alpha$ -метиленовой группы, так как при этом образуется более стабильное соединение, в котором связь  $\text{C}-\text{M}$  сопряжена с бензольным ядром. Данный факт коррелирует с тем, что в реакцию дейтерообмена в условиях дегидрирования в первую очередь вступает  $\alpha$ -метиленовая группа у бензольного ядра (дейтерий присоединяется по связи  $\text{C}-\text{M}$ ).

В ненасыщенных углеводородах наиболее реакционноспособной является  $\alpha$ -метиленовая группа у двойной связи, что в первичном акте приводит к  $\pi$ -аллильной координации олефина с переходным металлом. Вследствие миграции двойных связей в аллильной системе дейтерообмену подвергаются все атомы водорода.

Во всех приведенных примерах механизм дегидрирования отражает главный путь распада алкильных и ряда арильных производных металлогорганических соединений переходных металлов —  $\beta$ -распад. В хорошо изученной реакции димеризации (олигомеризации) этилена, стирола и других олефинов [69, 70] в наиболее явном виде проявляется механизм дегидрирования углеводородов на одном атоме металла в результате  $\beta$ -распада. Аналогичным образом протекает распад литий- и алюминийорганических соединений при сравнительно низких температурах с образованием олефинов и гидридов металла.

Возможные пути распада усложняются по мере увеличения длины углеродного скелета. Для углеводородов начиная с  $\text{C}_5$  (и особенно  $\text{C}_6$ ), рассмотренный механизм становится столь же вероятным для реакции по связи  $\text{C}-\text{H}$  пятого или шестого углеродного атома:



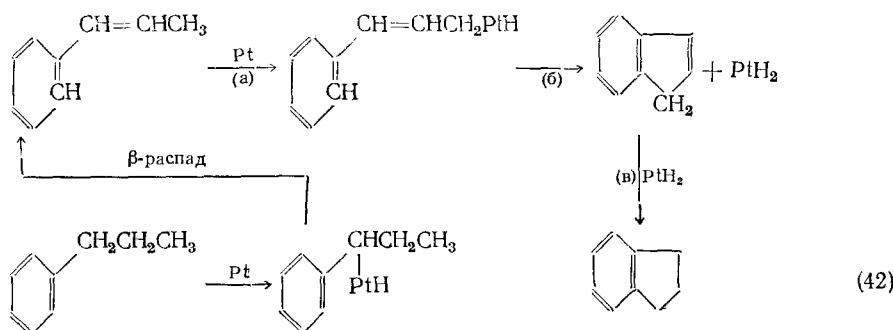
Реакция отрыва  $\text{H}$ -атома от  $\text{C}(5)$  и  $\text{C}(6)$  не встречает стерических затруднений, в то время как отрыв  $\text{H}$ -атомов от  $\text{C}(3)$  и  $\text{C}(4)$  сопровождается образованием напряженных трех- и четырехчленных циклов. Доля  $\alpha$ -распада, приводящего к карбеновым комплексам, для алкильных производных весьма невелика. Не исключено, что приведенная схема отражает механизм дегидроциклизации гексана в метилцикlopентан.

$\alpha$ -Распад металлогорганических соединений становится возможным в случаях, когда реакция приводит к образованию относительно стабиль-

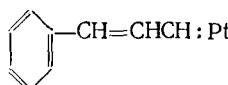
ного карбенового комплекса, например, при дегидрировании алкиловых эфиров, диалкилсульфидов, тетраметилсирана и др.

Выше было показано, что карбеновый путь распада металлогорганических соединений Pt, Pd и многих других металлов превалирует, когда они не имеют  $\beta$ -водородных атомов. Такой путь распада, по-видимому, является определяющим при дегидрировании толуола, тетраметилсирана, неопентана и др. при обеспечении вывода водорода из системы. В случае толуола окислительное присоединение к нульвалентному металлу должно приводить к образованию дibenзила.

Основными начальными продуктами превращения  $\alpha$ -пропилбензола и  $\omega$ -метилстирола на Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 450—500°C являются инден и индан, а образование других продуктов (продукты гидрогенолиза и изомеризации) связано с превращениями интермедиатов [101]. Весьма активными в реакциях окислительного присоединения к Pt должны быть группа  $\text{CH}_3$  в  $\omega$ -метилстироле и  $\alpha$ -метиленовая группа в  $\alpha$ -пропилбензоле. Представляется поэтому возможным рассмотрение схемы реакции, включающей стадии окислительного присоединения, которое приводит к одному интермедиату:

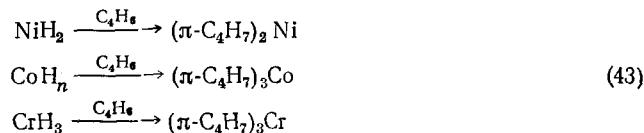


Реакция (42б) может протекать или через  $\omega$ -элиминирование или через стадию образования карбеновой частицы

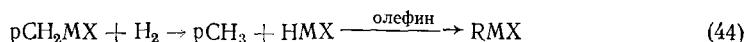


### 3. Гидрирование олефинов

Присоединение олеиновых и диеновых углеводородов по связи водород — переходный металл известно во многих случаях. Гидриды Ni, Co и Cr в среде эфира присоединяют бутадиен с образованием  $\pi$ -аллильных комплексов, переходящих в раствор [102]:

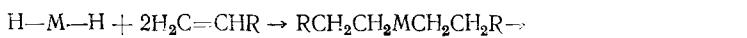


Реакция димеризации этилена и стирола, как это отмечалось выше, протекает через стадию присоединения олефина к  $\text{HNiX}$ . При полимеризации диенов и олефинов под влиянием систем Циглера — Натта, содержащих галогениды Ti, Co, Ni и других металлов и алюминийорганические соединения, водород применяется в качестве передатчика цепи:



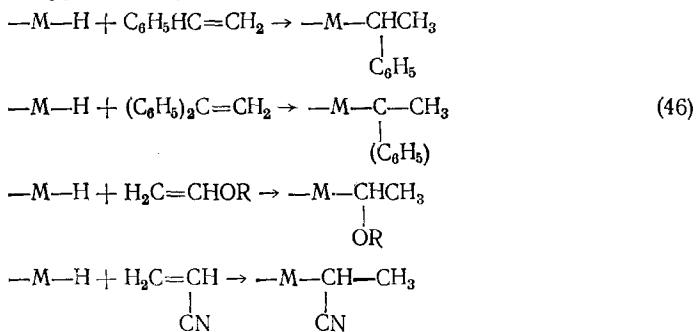
Таким образом, имеется достаточно оснований полагать, что первой стадией реакции гидрирования является присоединение олефина по связи М—Н с образованием металлогорганического производного. Это соответствует принятому в катализе понятию полуциклизированного состоя-

ния. На основании известных данных о путях превращений металлорганических соединений переходных металлов схему гидрирования можно представить на примере дигидридов металлов:



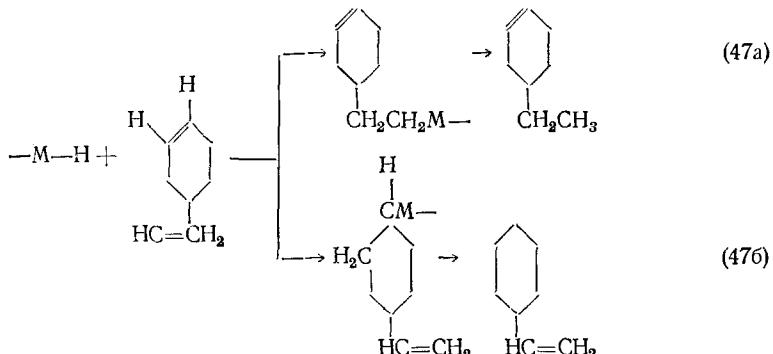
Реакция (45а) приводит к гидрированию обеих молекул олефина. Реакция (45б), протекающая по механизму  $\beta$ -распада, приводит к регенерации одной молекулы олефина. Доля реакции (45в) может возрастать при образовании относительно более стабильных карбенов и может быть оценена по количеству молекул, содержащих два атома дейтерия у одного атома углерода при малой глубине конверсии.

Полугидрированное состояние в случае стирола, 1,1-дифенилэтилена или соединений типа винилалкиловых эфиров, акрилонитрила соответствует продукту присоединения, в котором связь С—М сопряжена с фенильным ядром или другими группировками:



Этот путь присоединения стирола к  $\text{HNiX}$  был доказан в работе [70].

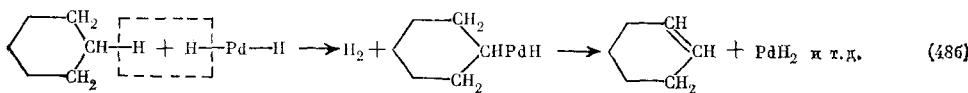
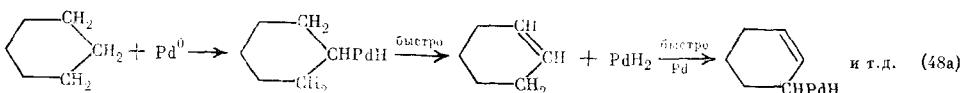
При гидрировании винилциклогексеновых производных над платиной и никелем было показано, что гидрирование винильной группы проходит значительно быстрее, чем гидрирование двойной связи в циклогексеновом кольце [103]:



(47б)

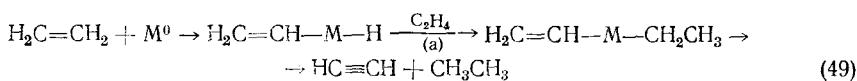
Направление (47а) приводит к образованию более стабильного первичного металлорганического производного, чем направление (47б). По этой же причине гидрирование  $\alpha$ -олефинов всегда проходит быстрее, чем олефинов с внутренними двойными связями.

В работе [104] отмечалось ускоряющее действие малого количества водорода на реакцию дегидрогенации циклогексана на палладиевом катализаторе. Эти несколько неожиданные результаты можно объяснить, рассматривая два направления реакции, протекающие через стадии образования металлорганических соединений:

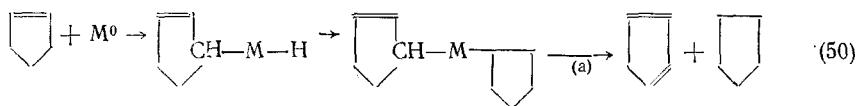


Если реакция (48б) протекает быстрее, чем (48а), то активирующее действие водорода, по-видимому, можно объяснить возникновением гидрида  $\text{PdH}_2$ , который ускоряет стадию образования металлорганического соединения.

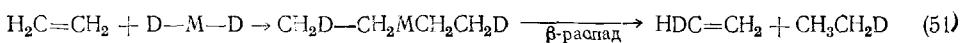
Явление автогидрирования, наблюдаемое при превращениях этилена, бутадиена и цикlopентена над  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$  и  $\text{Fe}$  [105—108], может быть объяснено только на основании представлений о металлорганических интермедиатах:



Аналогичные дальнейшие превращения ацетилена приводят к образованию карбидных частиц.



Приведенные уравнения предусматривают последовательное протекание реакции через стадии окислительного присоединения к  $\text{M}^0$ , присоединения олефина по связи  $\text{M---H}$  и  $\beta$ -распада металлорганического соединения. Многочисленные примеры дейтерообмена в олефинах и диенах, наблюдавшиеся при гидрировании дейтерием [108], находятся в согласии с высказанными представлениями.



К аналогичным продуктам однократного обмена в олефинах и диенах приведут реакции (49) и (50), если на стадиях (а) дейтерий будет присоединяться по связи  $\text{C---M}$ .

\* \* \*

Таким образом, при изучении состава продуктов распада метильных, бензильных, trimетилсилилметильных и некоторых других производных переходных металлов ( $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Re}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Nb}$ ) установлено, что главным направлением разложения указанных металлорганических соединений в момент их возникновения является  $\alpha$ -распад, сопровождающийся образованием карбеновых и карбиевых частиц. Показано отсутствие радикальных стадий при распаде указанных соединений.

Реакции метатезиса олефинов и раскрытия циклоолефинов протекают по цепному механизму под влиянием карбеновых комплексов переходных металлов. Рассмотрен механизм элементарных стадий процесса: инициирования, роста и передачи цепи. Установлено, что указанные реакции подчиняются обычным закономерностям, характерным для цепных процессов.

На основании анализа экспериментальных данных о путях превращений металлорганических соединений переходных металлов сделаны предположения о химизме элементарных актов при катализитических превращениях углеводородов на одном атоме металла. Предположено, что гидрогенолиз углеродного скелета протекает через последовательные стадии дегидрирования (образование C=C-связей), возникновения карбеновых комплексов и присоединения к ним водорода.

Реакции скелетной изомеризации протекают через стадию образования циклопропановых группировок. Механизм реакций дегидрирования включает стадии окислительного присоединения углеводорода к нульвалентному металлу с последующим  $\beta$ -распадом металлорганического соединения.

Для реакций гидрирования предложен двухстадийный механизм, предусматривающий присоединение олефина по связи M—H и водорода по связи C—M. Высказанные соображения позволяют объяснить механизм автогидрирования олефинов и диенов и механизм дейтерообмена в них.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Кондырев Н. В., Фомин Д. А. Ж. русск. физ.-хим. общ.-ва, 1915, т. 47, № 1, с. 190.
- Kharasch M. S., Urry W. H. J. Org. Chem., 1948, v. 13, p. 101.
- Kharasch M. S., Lewis D. W., Reynolds W. B. J. Amer. Chem. Soc., 1943, v. 65, p. 493.
- Kharasch M. S., Lewis D. W., Reynolds W. B. Ibid., 1943, v. 65, p. 498.
- Gilmann H., Jones R., Woods L. Ibid., 1954, v. 76, p. 3615.
- Kharasch M. S., Isbell H. S. Ibid., 1930, v. 52, p. 2919.
- Kharasch M. S., Fields E. K. Ibid., 1941, v. 63, p. 2316.
- Wilds A. L., McCormack W. B. J. Org. Chem., 1949, v. 14, p. 45.
- Kharasch M. S., Reinmuth O. Grignard Reactions of Nonmetallic Substances. New York: Prentice-Hall, 1954.
- Herman D. F., Nelson W. K. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 3877.
- Бан Фо-сун, Ерусалимский Б. Л., Долгоплоск Б. А. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, с. 469.
- Кропачев В. А., Долгоплоск Б. А., Геллер Н. М., Зеленина М. Н. Там же, 1960, с. 1044.
- Згонник В. Н., Кропачев В. А., Николаев Н. И., Долгоплоск Б. А. Там же, 1960, с. 2157.
- Кершенбаум И. Л., Маковецкий К. Л., Долгоплоск Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 1170.
- Коршак Ю. В., Бевза Т. И., Долгоплоск Б. А. Высокомолек. соед., 1969, т. 11Б, с. 794.
- Davidson P. J., Lappert M. F., Pearce R. Chem. Rev., 1976, v. 76, p. 219.
- Malatesta V., Ingold K. U., Schrock R. R. J. Organometal. Chem., 1978, v. 152, p. C53.
- Schrock R. R. Ibid., 1976, v. 122, p. 209.
- Разуваев Г. В., Латяева В. И., Малышева А. В. Докл. АН СССР, 1967, т. 173, с. 1353.
- Дьячковский Ф. С., Хрущ Н. Е. Ж. общ. химии, 1971, т. 41, с. 1779.
- Fischer E. O. Pure Appl. Chem., 1972, v. 30, p. 353.
- Смирнов С. А., Орешкин И. А., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, с. 1375.
- Смирнов С. А., Орешкин И. А., Заикин В. Г., Долгоплоск Б. А. Там же, 1979, т. 245, с. 1400.
- Долгоплоск Б. А., Маковецкий К. Л., Орешкин И. А., Тинякова Е. И., Свергун В. И. Там же, 1975, т. 223, с. 1369.
- Орешкин И. А., Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И., Маковецкий К. Л. Там же, 1976, т. 228, с. 1351.
- Dolgoplosk B. A., Oreshkin I. A., Makovetsky K. L., Tinyakova E. I., Ostrovskaya I. Ya., Kershenbaum I. L., Chernenko G. M. J. Organometal. Chem., 1977, v. 128, p. 339.
- Кершенбаум И. Л., Гребеняк Л. Н., Орешкин И. А., Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Докл. АН СССР, 1978, т. 238, с. 359.
- Кершенбаум И. Л., Орешкин И. А., Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И., Гребеняк Л. Н. Там же, 1981, т. 259, с. 119.
- Кершенбаум И. Л., Орешкин И. А., Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И., Гребеняк Л. Н. Там же, 1981, т. 256, с. 1400.
- Черезова Л. С., Яковлев В. А., Долгоплоск Б. А. Там же, 1980, т. 254, с. 1410.
- Черезова Л. С., Яковлев В. А., Долгоплоск Б. А. Там же, 1981, т. 258, с. 1380.
- Черезова Л. С., Яковлев В. А., Долгоплоск Б. А. Там же, 1982, т. 262, с. 1403.
- Гузман И. Ш., Чигир Н. Н., Шараев О. К., Бондаренко Г. Н., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Там же, 1979, т. 249, с. 860.

34. Dolgoplosk B. A., Tinyakova E. I., Gusman I. Sh., Vollershtein E. L., Chigir N. N., Bondarenko G. N., Sharayev O. K., Yakovlev V. A. J. Organometal. Chem., 1980, v. 201, p. 249.
35. Воллерштейн Е. Л., Яковлев В. А., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, с. 365.
36. Banks R. L., Bailey G. C. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 1964, v. 3, p. 170.
37. Bradshaw C. P. C., Howman E. J., Turner L. J. Catal., 1967, v. 7, p. 269.
38. Dall'Asta G., Mazzanti G., Natta G., Porri L. Makromol. Chem., 1962, B. 56, S. 224.
39. Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G., Motroni G. Ibid., 1963, B. 69, S. 163.
40. Scott K. W., Calderon N., Ofstead E. A., Judy W. A., Ward J. P. Addition and Condensation Polymerisation Processes, Adv. Chem. Ser., 1969, v. 91, p. 399.
41. Calderon N., Chen N., Scott K. W. Tetrahedron Letters, 1967, № 34, p. 3327.
42. Dall'Asta G., Motroni G. Europ. Polymer J., 1971, v. 7, p. 707.
43. Dall'Asta G., Motroni G., Moita L. J. Polymer Sci., 1972, A-1, v. 10, p. 1601.
44. Долгоплоск Б. А., Маковецкий К. Л., Тинякова Е. И. Докл. АН СССР, 1972, т. 202, с. 871.
45. Dolgoplosk B. A., Makovetsky K. L., Golenko T. G., Korshak Yu. V., Tinyakova E. I. Europ. Polymer J., 1974, v. 10, p. 901.
46. Долгоплоск Б. А., Маковецкий К. Л., Коршак Ю. В., Орешкин И. А., Тинякова Е. И., Яковлев В. А. Высокомолек. соед., 1977, т. А-19, с. 2464.
47. Долгоплоск Б. А., Голенко Т. Г., Маковецкий К. Л., Орешкин И. А., Тинякова Е. И. Докл. АН СССР, 1974, т. 216, с. 807.
48. Голенко Т. Г., Долгоплоск Б. А., Маковецкий К. Л., Островская И. Я. Там же, 1975, т. 220, с. 863.
49. Кропачева Е. Н., Долгоплоск Б. А., Стерензат Д. Е., Патрушин Ю. А. Там же, 1970, т. 195, с. 1388.
50. Кропачева Е. Н., Стерензат Д. Е., Патрушин Ю. А., Долгоплоск Б. А. Там же, 1972, т. 206, с. 878.
51. Коршак Ю. В., Тленкопачев М. А., Тимофеева Г. И., Павлова С. А., Долгоплоск Б. А. Там же, 1976, т. 226, с. 1344.
52. Коршак Ю. В., Варданян Л. М., Долгоплоск Б. А. Там же, 1973, т. 208, с. 1138.
53. Пакура Н. И., Гантмахер А. Р., Долгоплоск Б. А. Высокомолек. соед., 1978, т. 20Б, с. 805.
54. Варданян Л. М., Коршак Ю. В., Павлова С. А., Тимофеева Г. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 208, с. 1349.
55. Орешкин И. А., Ребъкина Л. И., Маковецкий К. Л., Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И., Кершенбаум И. Л., Черненко Г. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2566.
56. Schrock R. R., Messerle L. M., Wood C. D., Guggenberger L. J. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 3793.
57. Ivin K. J., Lapienis G., Rooney J. J., Stewart C. D. J. Mol. Catal., 1980, v. 8, p. 203.
58. Смирнов С. А., Коньева И. А., Орешкин И. А., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, с. 392.
59. Коньева И. А., Орешкин И. А., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Там же, 1979, т. 249, с. 374.
60. Dolgoplosk B. A., Kopieva I. A., Oreshkin I. A., Tinyakova E. I. Europ. Polym. J., 1980, v. 16, p. 547.
61. Katz T. J., McGinnis J., Altus C. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 605.
62. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И., Яковлев В. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, с. 1075.
63. Пакура Н. И., Гантмахер А. Р., Долгоплоск Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1052.
64. Островская И. Я., Ребъкина Л. И., Маковецкий К. Л., Долгоплоск Б. А. Там же, 1980, с. 2650.
65. Pennella F., Banks R. L., Bailey G. C. Chem. Commun., 1968, p. 1548.
66. Mortreux A., Blanchard M. Ibid., 1974, p. 786.
67. Wengrovius J. H., Sancho J., Schrock R. R. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 3932.
68. Ephritikhine M., Green M. L. H. Chem. Commun., 1976, p. 926.
69. Bodanovic B., Henc B., Karmann M. G. et al. Ind. Eng. Chem., 1970, v. 62, p. 34.
70. Ребъкина Л. И., Маковецкий К. Л., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1969, т. 186, с. 397.
71. Wilke G. Angew. Chem., 1963, B. 75, S. 10.
72. Юрьева Л. П. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 95.
73. Müller H., Witzenberg D., Seibt H., Scharf E. Angew. Chem., 1965, B. 77, S. 318.
74. Orchin M., Rupilius W. Catal. Rev., 1972, v. 6, p. 85.
75. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шут Г. Химия катализитических процессов. М.: Мир, 1981, с. 180.
76. Sinfelt J. H. J. Catal., 1973, v. 29, p. 308.
77. Sinfelt J. H., Carter J. L., Yates D. J. C. Ibid., 1972, v. 24, p. 283.
78. Sinfelt J. H. Adv. Catal., 1973, v. 23, p. 91.
79. Кирмсе В. Химия карбонов. М.: Мир, 1966, с. 28.
80. Casey C. P., Neumann S. M. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 1651.
81. Ермаков Ю. И., Кузнецов Б. Н., Рындик Ю. А. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 169.
82. Кузнецов Б. Н., Ермаков Ю. И., Будар М., Колман Дж. Там же, 1977, т. 18, с. 559.

83. Долгоплоск Б. А. Там же, 1981, т. 22, с. 807.
84. Долгоплоск Б. А., Орешкин И. А., Тинякова Е. Н., Яковлев В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 1134.
85. Brouwer D. M., Hogeveen H. Prog. Phys. Org. Chem., 1972, v. 9, p. 179.
86. Brouwer D. M., Oelderik I. M. Rec. Trav. Chim., 1968, v. 87, p. 721.
87. Collins C. J. Chem. Rev., 1969, v. 69, p. 543.
88. Lee C. C. Progr. Phys. Org. Chem., 1970, v. 7, p. 129.
89. Исидоров В. А. В сб.: Современные проблемы органической химии. Л.: ЛГУ, 1975, вып. 4, с. 27.
90. Anderson J. R., Avery N. R. J. Catal., 1966, v. 5, p. 446.
91. Кирмсе В. Химия карбенов. М.: Мир, 1966, с. 69.
92. Орешкин И. А., Маковецкий К. Л., Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. Н., Островская И. Я., Кершенбаум И. Л., Черненко Г. М. Высокомолек. соед., 1977, т. 19Б, с. 55.
93. Casey C. P., Burkhardt F. J. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 7808.
94. Давыдов Е. М., Гудков Б. С., Харсон М. С., Киперман С. Л. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 650.
95. Fischer E. O., Bürger C. Z. Naturforsch., 1961, B. 16b, S. 77.
96. Баедасарьян А. Х., Горелик В. М., Маковецкий К. Л., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1982, т. 262, с. 1496.
97. Green L. H. Pure Appl. Chem., 1978, v. 50, p. 27.
98. Fahey D. R., Maham J. E. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 4499.
99. Henry P. M. Adv. Organometal. Chem., 1975, v. 13, p. 363.
100. Рябов А. Д., Яцимирский А. К. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 106.
101. Shephard F. E., Rooney Y. J. J. Catal., 1964, v. 3, p. 129.
102. Шараев О. К., Алферов А. В., Тинякова Е. Н., Долгоплоск Б. А. Высокомолек. соед., 1967, т. 9А, с. 633.
103. Фрейдлин Л. Х., Платэ А. Ф., Жукова И. Ф., Беликова Н. А. Нефтехимия, 1964, т. 4, с. 382.
104. Грязнов В. Н., Павлова Л. Ф., Рисера П., Розен А., Хуарес Э. Кинетика и катализ, 1971, т. 12, с. 1197.
105. Turkevich J., Schisler D., Irsa P. J. Phys. Colloid Chem., 1951, v. 55, p. 1078.
106. Kemball C. J. Chem. Soc., 1956, p. 735.
107. Bond G. C., Philipson J. J., Wells P. B., Winterbottom J. M. Trans. Faraday Soc., 1966, v. 62, p. 443.
108. Одзаки А. Изотопные исследования гетерогенного катализа. М.: Атомиздат, 1979, с. 48, 61, 98.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчева АН СССР, Москва