

УДК 541.128.34.

НОВОЕ В ХИМИИ МЕТАНА

Григорян Э. А.

Дан обзор работ по новым реакциям метана в присутствии металлорганических катализаторов. Обобщены имеющиеся результаты по дейтероводородному обмену между метаном и метильными группами катализатора, по реакциям присоединения метана к низковалентным комплексам переходных металлов и к ненасыщенным углеводородам. Рассмотрены некоторые другие аспекты химии метана, имеющие научный и прикладной интерес.

Библиография — 70 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	347
II. Взаимодействие дейтерометана с катализаторами Циглера — Натта	349
III. Активация метана низковалентными соединениями переходных металлов	351
IV. Реакция «алканолиза» связи переходный металл — углерод	360
V. Реакция присоединения метана к ненасыщенным углеводородам	361

I. ВВЕДЕНИЕ

Основной сырьевой базой для получения большинства органических соединений и полимерных материалов в настоящее время являются продукты переработки нефти. Этим было обусловлено постоянное возрастание темпов добычи и переработки нефти в течение последних десятилетий, что привело к угрозе истощения ее запасов. По оценкам специалистов, при сохранении существующих темпов развития нефтеперерабатывающей промышленности мировые запасы нефти будут практически полностью исчерпаны через 30—40 лет. Непрерывно возрастающий дефицит нефти и нефтепродуктов уже сейчас ставит перед химиками задачу создания новой сырьевой базы для производства органических веществ и полимерных материалов.

В природе имеются два источника сырья для органической химии, обладающие огромными запасами — уголь и природный газ. Давно известна принципиальная возможность получения углеводородного сырья и искусственного жидкого топлива из угля, однако несовершенство технологии переработки угля, требуемые для этого жесткие условия и другие, в том числе экономические факторы, создают серьезные препятствия для реализации этого процесса в промышленности. Переработка природного газа в углеводородное сырье, например, получение ацетилена, давно осуществлена в промышленности. Эти процессы также протекают при высоких температурах и давлениях с незначительными выходами и с очень низкой селективностью.

В то же время хорошо известно, что в природе существуют ферменты, которые при обычных условиях с высокой селективностью окисляют метан (основной компонент природного газа) до метанола. Стремлением к созданию новых высокоэффективных и селективных процессов переработки природного газа обусловлен прогресс в химии алканов в последние годы.

Большой вклад в развитие химии насыщенных углеводородов внесли труды Н. С. Ениколопова, А. Б. Налбандяна. Еще в пятидесятых годах ими были детально исследованы кинетика и механизм газофазного окисления метана молекулярным кислородом [1—19]. Эти классические работы подробно освещены в обзора и монографиях [19—21], в связи с чем в настоящей статье газофазные реакции метана не рассматриваются.

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические характеристики молекул углеводородов и водорода [26]

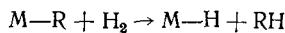
Молекула	$D (R-H)$, ккал/моль	IP , эВ	EA , эВ	PA , эВ
H_2	104	15,4	-3,60	4,4
CH_4	104	12,7	—	5,3
C_2H_4	106	10,5	-1,81	6,9
C_6H_6	109	9,2	-1,10	7,5
C_2H_2	120	11,4	—	—

Активация алканов в мягких условиях в присутствии растворимых комплексов платины впервые была обнаружена Шиловым с сотр. в 1969 году [22]. Было, в частности, установлено, что активация связи $C-H$ в алканах может привести к дейтеро-водородному обмену, хлорированию или окислению алканов [23—26]. Появление этих работ привлекло большой интерес к химии парафиновых углеводородов, и вскоре были открыты новые катализаторы активации связи $C-H$ насыщенных углеводородов, преимущественно на основе комплексных соединений элементов VIII группы периодической системы [27—30].

Сравнительный анализ физико-химических характеристик водорода, метана, этилена и других углеводородов указывает на возможность использования металлорганических катализаторов Циглера — Натта для активации связи $C-H$ в молекуле метана. В табл. 1 приведены энергии связи (D) потенциалы ионизации (IP), а также сродство к электрону (EA) и протону (PA) для метана, водорода, этилена, ацетилена и бензола [26]. Из данных табл. 1 видно, что энергия связи $C-H$ в метане примерно такая же, как у связи $H-H$ в молекуле водорода, но ниже, чем энергия связи $C-H$ в молекулах ацетилена, бензола и этилена. Потенциал ионизации метана выше чем у бензола, этилена и ацетилена, но ниже потенциала ионизации водорода. Метан обладает меньшим сродством к протону, чем молекулы бензола и этилена, но большим, чем водород.

По рассматриваемым характеристикам метан занимает, таким образом, промежуточное положение между водородом и этиленом. Это обстоятельство позволило предположить, что активацию метана и его химические реакции можно осуществить в присутствии катализаторов, способных активировать молекулы водорода и этилена, хотя метан должен проявить при этом меньшую реакционную способность по сравнению с водородом из-за пространственных затруднений. Такими катализаторами, как известно, являются катализаторы гидрирования и полимеризации олефинов типа Циглера — Натта.

При взаимодействии водорода с металлорганическими катализаторами этого типа в обычных условиях происходит гидрогенолиз связи переходный металл (M) — углерод:



В отсутствие мономера в результате этой реакции выделяется алкан и образуется гидридное производное переходного металла. Кроме того, как показано в работе [31], в тех же условиях молекула D_2 вступает в дейтеро-водородный обмен с алкильными группами катализатора. Гидрогенолиз связи $M-C$ играет определяющую роль и в реакциях гидрирования ненасыщенных углеводородов. Недавно впервые были обнаружены аналогичные реакции метана с металлорганическими катализаторами.

В последние годы открыты реакции дейтеро-водородного обмена в метане, присоединение метана к ненасыщенным углеводородам и низковалентным комплексам переходных металлов, а также реакции обмена алкильными группами между алканами и металлорганическими комплексами переходных $3d$ -элементов. Эти реакции особенно интересны

тем, что они протекают в мягких условиях и в таких неполярных растворителях, как гептан и бензол.

В данном обзоре наиболее подробно освещены работы школы Н. С. Ениколова по активации метана в присутствии металлогорганических комплексов в углеводородных средах и проанализированы причины относительно высокой реакционной способности метана по сравнению с более тяжелыми гомологами.

II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДЕЙТЕРОМЕТАНА С КАТАЛИЗАТОРАМИ ЦИГЛЕРА — НАТТА

Изучение взаимодействия метана удобно проводить на таких катализаторах типа Циглера — Натта, в которых не происходит глубоких превращений компонентов системы, приводящих к восстановлению переходного металла с выделением газообразных продуктов. Поэтому целесообразно применение каталитических систем, содержащих алюминийорганические компоненты, которые обладают наиболее слабыми восстановительными свойствами, но способны алкилировать соединения переходного металла. Как известно [32], таким требованиям достаточно хорошо удовлетворяет диметилалюминий хлорид. При его взаимодействии с солями переходных металлов в большинстве случаев образуется алкилированный комплекс, обладающий каталитической активностью и стабильный в отсутствие мономеров [33].

Взаимодействие дейтерометана с каталитическими системами на основе четыреххлористого титана, бис-циклогександиенилтитандихлорида, диацетилацетонатотитандихлорида, треххлористого ванадия и триацетилацетоната ванадия в сочетании с диметилалюминийхлоридом в интервале температур 20—70° С и давлений 0,4—10 атм. исследовано в работе [34]. Результаты массспектрального анализа продуктов показывают, что при взаимодействии дейтерометана с указанными катализаторами происходит дейтеро-водородный обмен между метаном и алкильными группами каталитической системы. При этом преимущественно образуется дидейтерометан; однако наряду с CH_2D_2 в продуктах наблюдаются также моно- и тридейтерометаны. Следует отметить, что в присутствии дейтерометана в газовой фазе обнаруживается метан в достаточно больших количествах. Как видно из рис. 1, количество метана в газовой фазе увеличивается со временем почти по линейному закону, тогда как накопление ди- и тридейтерометанов происходит после заметного индукционного периода. Выделение метана, очевидно, происходит на стадии образования активных центров, ответственных за дейтеро-водородный обмен.

Накопление метана в присутствии дейтерометана может быть обусловлено обратимостью внутри- или межмолекулярного диспропорционирования метильных групп, связанных с атомом переходного металла:

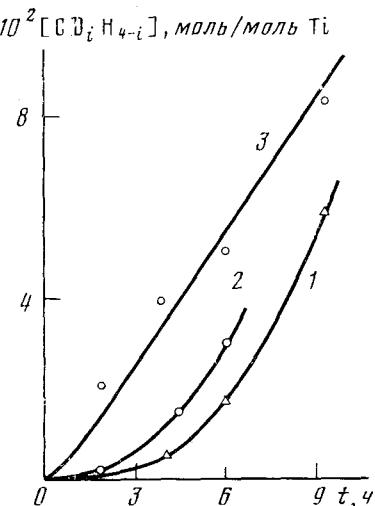
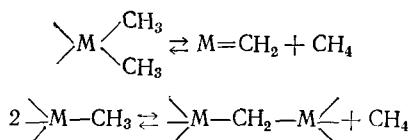
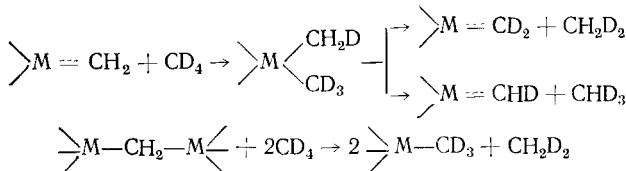


Рис. 1. Кипетика дейтеро-водородного обмена CD_4 с катализитической системой $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ [34]: 1 — дидейтерометан, 2 — тридейтерометан, 3 — метан, 20°C , 3 атм, $[\text{TiCl}_4] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $\text{Al/Ti} = 4$

причем образование карбеновых комплексов в таких системах в настоящее время строго доказано [35, 36]. В исследуемых катализитических системах в обычных условиях эти равновесия, видимо, смешены преимущественно влево. Предположение об обратимости диспропорционирования алкильных групп [34] позволяет объяснить не только накопление метана в присутствии избытка дейтерометана, но и образование ди- и тридейтерометанов. Действительно, присоединение дейтерометана к карбеновым комплексам переходных металлов должно приводить к образованию дейтерометильных производных, при диспропорционировании которых будут выделяться ди- и тридейтерометаны, например, по схемам:



Образование монодейтерометана легко объяснить, учитывая возможность реакции обмена метильных групп, связанных с переходным металлом и атомом алюминия [37]; однако наибольший интерес представляется возможность прямого взаимодействия дейтерометана с комплексом переходного металла, содержащего σ -связь $\text{M}-\text{CH}_3$ [34]:

ТАБЛИЦА 2
Выход (Q) газообразных продуктов
взаимодействия дейтерия
с катализитической системой
 $\text{TiCl}_4-\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ [31] *

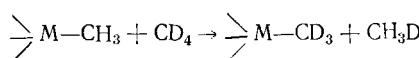
τ , ч	10 ² · Q , моль/моль Ti			
	CHD_3	CH_2D_2	CH_3D	CH_4
2	0,2	0,4	0,4	2,3
4	0,4	1,7	0,3	3,6
8	1,9	6,5	—	11,0
10	2,9	7,2	—	14,7

* Растворитель — гептан, 50° С; $[\text{TiCl}_4] = 2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $\text{Al}/\text{Ti} = 4$.

метана с этой системой (табл. 2) [31]. Однаковое распределение дейтеропродуктов при взаимодействии газообразного дейтерия и дейтерометана с катализаторами Циглера — Натта свидетельствует о сходстве механизмов активации молекул водорода и метана в координационной сфере переходного металла. В присутствии небольших количеств пиридина дейтеро-водородный обмен в метане полностью подавляется. Очевидно, пиридин входит в координационную сферу переходного металла, образуя прочный комплекс и тем самым препятствуя координации и активации метана.

Справедливость приведенных выше рассуждений о механизме взаимодействия дейтерометана с катализаторами Циглера — Натта подтверждается результатами масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов гидролиза катализитической системы, где обнаруженыmono-, ди- и тридейтерометаны [34]. Образование дейтерированных метильных групп в катализитических системах возможно только в результате активации связи C—D в молекуле дейтерометана при его взаимодействии с активными центрами катализатора. Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о наличии активации молекулы метана в координационной сфере переходного металла.

Предложенный механизм дейтеро-водородного обмена предусматривает два возможных пути взаимодействия метана с металлорганическими комплексами: 1) реакция, обратная диспропорционированию алкильных групп, и 2) обмен алкильными группами между метаном и металл-



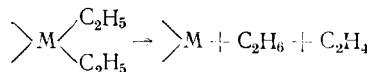
Эта реакция, которая легче протекает в случае ванадиевых катализаторов, аналогична реакции гидрогенолиза σ -связи $\text{M}-\text{C}$.

Следует подчеркнуть, что при взаимодействии газообразного дейтерия с катализитической системой $\text{TiCl}_4-\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ в идентичных условиях образуются такие же дейтерозамещенные метаны, как в реакциях дейтеро-

органическими соединениями. В последнее время удалось получить новые доказательства возможности реализации таких реакций с участием метана.

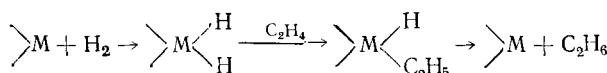
III. АКТИВАЦИЯ МЕТАНА НИЗКОВАЛЕНТНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Диспропорционирование алкильных групп, содержащих β -атом углерода, в диалкильных соединениях переходных металлов протекает по схеме:



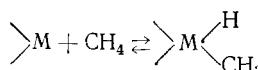
согласно которой переходный металл меняет степень окисления сразу на две единицы, и выделяются алкан и алкан [33, 37].

Осуществление обратимой реакции возможно при окислительном присоединении алкана к комплексу переходного металла в низкой степени окисления. Аналогичная реакция с водородом хорошо известна и протекает при обычных условиях с большой скоростью, например, в случае гидрирования олефинов [38]:



Легко оценить, что окислительное присоединение метана должно быть на ~ 10 ккал/моль менее экзотермично, чем для водорода, дополнительным препятствием в случае метана могут быть стерические затруднения.

При окислительном присоединении метана к низковалентным комплексам переходных металлов должны образоваться алкилгидридные производные:

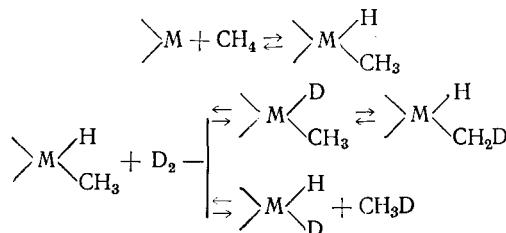


Как известно [39], в обычных условиях это равновесие смешено влево, в связи с чем выделение продукта окислительного присоединения метана не является простой задачей, и о наличии реакции можно судить только по результатам изучения изотопного обмена в метане.

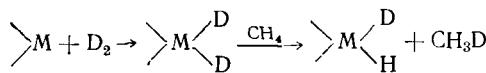
Возможность протекания реакции окислительного присоединения алканов к платине (II) предполагалась в работах Шилова с сотр. [26]. В последнее время этим же авторам удалось выделить и исследовать σ -арильные комплексы платины (IV) из раствора гексахлорплатиновой кислоты и углеводородов в смеси $\text{CF}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$, хотя механизм образования связи $\text{Pt}-\text{R}$ строго не доказан [40—44].

В работах [45—47] установлено, что в бензольном растворе ванадоцене (Cp_2V) происходит дейтеро-водородный обмен между метаном и дейтерием, приводящий к образованию CH_3D , CH_2D_2 , CHD_3 и CD_4 в соотношении $1,0 : 0,2 : 0,3 : 0,12$. Выход дейтерометанов (при содержании метана в исходной смеси 35% и давлении 250 мм рт. ст.) за 24 ч составляет 2—6%. При этом следует отметить, что одновременно происходит многократное дейтерирование растворителя — бензола, приводящее к образованию гекса- и пентадейтеробензолов.

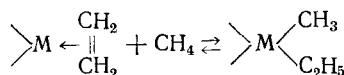
Образование в разной степени дейтерированных метанов при изотопном обмене между D_2 и CH_4 может быть обусловлено реакцией окислительного присоединения метана, например, по схеме:



Преимущественное образование монодейтерометана, возможно, связано с одновременным протеканием реакции окислительного присоединения дейтерия:



Окислительное присоединение метана становится термодинамически более благоприятным, когда процесс сопровождается одновременным раскрытием двойной связи в молекуле олефина (например, этилена), находящегося в координационной сфере металла. В этом случае должно образоваться метильное производное, в котором облегчено протекание реакции диспропорционирования, вновь приводящей к образованию метана и этилена:



Если же один из углеводородов содержит атомы дейтерия, обратимость этой реакции приведет к дейтеро-водородному обмену между метаном и этиленом.

В табл. 3 приведены данные по изотопному обмену между метаном и этиленом в присутствии ванадоцена при 70° С. Видно, что в обмене участвует также бензол, причем в системе метан — дейтероэтилен — бензол в результате дейтеро-водородного обмена образуются в основном полностью дейтерированный бензол и «легкий этилен», а метан дает продукты простого обмена. Из табл. 4 видно, что фактор множественного дейтеро-водородного обмена для метана в среднем составляет 1,7, тогда как в тех же условиях для бензола он достигает 5,9, а для этилена 4,0 [47].

Как следует из данных [47], приведенных в табл. 5, в реакциях дейтеро-водородного обмена участвует менее 10% взятого бензола и до 44% этилена. На основании этого можно утверждать, что в присутствии Cr_2V молекулы бензола и этилена участвуют в реакциях множественного обмена.

ТАБЛИЦА 3

Продукты дейтеро-водородного обмена между C_2D_4 и CH_4 под действием Cr_2V [45]*

$\text{C}_2\text{D}_4/\text{CH}_4$	Выход, моль/моль Cr_2V								
	C_2HD_3	C_2HD_2	C_2H_3	C_2H_4	CHD_3	CH_2D_2	CH_3D	C_6D_6	$\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$
0,88	—	—	0,2	33,5	0,5	2,4	—	30,2	4,1
0,34	0,1	0,9	—	10,7	0,7	—	1,6	6,4	1,5

* Растворитель = бензол, 70° С, 40 атм, 100 ч, $[\text{Cr}_2\text{V}] = 3,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

ТАБЛИЦА 4

Фактор множественного дейтеро-водородного обмена (M)
в системе $\text{Cr}_2\text{V} + \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_6\text{H}_6$ при 70° С [47]

Количество исходного углеводорода	$10^3 \cdot [\text{Cr}_2\text{V}]$, моль/л	τ , ч	Дейтери-рующий агент	M					
				$10^3 [\text{CH}_4]$, моль	$10^3 [\text{C}_6\text{H}_6]$, моль	$10^3 [\text{C}_2\text{H}_4]$, моль	CH_4	C_6H_6	C_2H_4
23,70	112,50	20,78	C_2D_4	35,4	100		2,2	5,9	3,9
43,62	112,50	15,04	C_2D_4	35,4	100		1,1	5,8	3,8
15,36	107,0	18,00	CD_4	30,7	80		2,0	5,8	4,0
6,92	123,0	9,17	CD_4	11,7	80		1,0	4,5	4,0
13,40	56,25	18,05	C_6D_6	32,0	80		2,3	4,5	3,7
56,70	56,25	—	$(\text{C}_5\text{D}_5)_2\text{V}$	73,0	44		0	4,2	—
9,17	56,25	17,5	$(\text{C}_5\text{D}_5)_2\text{V}$	73,0	44		0	0	2,3
—	112,5	32,0	C_2D_4	35,4	100		—	5,9	—

ТАБЛИЦА 5

Выход дейтероуглеводородов и удельная скорость изотопного обмена $v_{уд}$
в различных системах в присутствии ванадоцена [47]

Система	Количество углеводородов, участвующих в обмене, мол.%			$10^3 v_{уд}$, л/моль·ч		
	метан	бензол	этилен	метан	бензол	этилен
$C_2D_4-CH_4-C_6H_6$	2,5 0,7	7,8 2,4	43,8 26,2	11,9 5,2	11,4 4,2	44,3 20,2
$C_2D_4-C^{13}H_4-C_6H_6$	0,6	1,7	—	11,9	9,4	—
$C_2H_4-CD_4-C_6H_6$	0,8	0,1	11,0	24,1	1,1	24,8
$C_2H_4-CH_4-C_6D_6$	2,0	0,5	4,5	16,4	1,0	4,8
$C_2D_4-C_6H_6$	—	3,7	0,5	—	6,3	39,4
$C_6H_6^*$	—	0,002	—	—	0,1	—
$C_2H_4-CH_4-C_6H_6^*$	0	0	0,05	0	0	3,7

* Опыты проводились в присутствии $(C_6D_5)_2V$.

ТАБЛИЦА 6

Удельная скорость и фактор множественного дейтеро-водородного обмена
в системе $CH_4 + C_2D_4 + C_6H_6$ в присутствии различных металлоценов [45—47] *

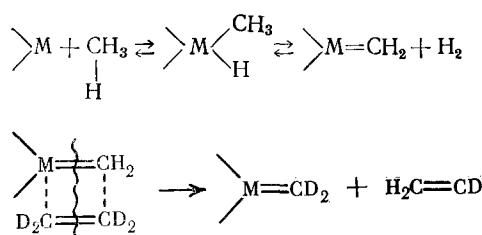
Катализатор	M			$10^3 v_{уд}$, л/моль·ч		
	CH_4	C_6H_6	C_2H_4	CH_4	C_6H_6	C_2H_4
Bz_2Ti	2,6	4,9	3,0	40,1	91,4	14,8
Cp_2V	2,2	5,9	3,9	11,9	11,4	44,3
Cp_2Mn	1,1	4,8	3,5	1,1	7,9	9,0
Cp_2Fe	1,0	4,9	3,5	0,1	1,5	6,0
Cp_2Co	1,0	4,7	2,9	0,3	0,3	5,0
Cp_2Ni	1,0	4,7	3,0	0,2	0,1	0,5

* Растворитель — бензол, 70° С, 2,5 атм, 100 ч.

Дейтеро-водородный обмен между метаном и бензолом в отсутствие этилена протекает значительно медленнее. Этот факт вместе с результатами изучения H—D-обмена в системах $C_2D_4-CH_4-C_6H_6$; $C_2H_4-CD_4-C_6H_6$ и $C_2D_4-C_6H_6$ (см. табл. 5 и 6) свидетельствует, что дейтеририрование бензола осуществляется за счет реакции бензола с дейтероэтиленом, а метан обменивается с этиленом в параллельном маршруте [46].

В системе $C_2H_4-CD_4-C_6H_6$ молекула этилена является «переносчиком» атомов дейтерия от метана к бензолу. Действительно, скорость дейтеририрования бензола в этой системе значительно выше, чем в системе, где дейтерирующим агентом является дейтероэтилен, а фактор множественного обмена в обоих случаях одинаков.

Можно полагать, что образование дейтероуглеродов обусловлено реакцией типа метатезиса, протекающей с разрывом двойной связи $C=C$ в этилене. Действительно, метилгидридный комплекс, образовавшийся при окислительном присоединении метана [26, 45], может превратиться в карбеновый [48], который, по мнению авторов [49], является активным центром метатезиса. Тогда образование дейтеропроизводных углеводородов можно было бы представить схемой:



При использовании метана-¹³C должен был бы наблюдаваться переход атомов углерода-13 в молекулу этилена; однако, как показали масс-спектральные исследования, взаимодействие углеводородов C_2H_4 , $^{13}CH_4$ и C_6H_6 с Cp_2V не приводит к изотопному обмену углеродом между компонентами системы [47]. Замена метана на метан-¹³C практически не влияет также на скорость и глубину дейтеро-водородного обмена между дейтероэтиленом и метаном. Эти данные свидетельствуют о том, что в исследуемой системе отсутствуют реакции типа метатезиса, а дейтерированием углеводородов осуществляется за счет изотопного H—D-обмена.

Следует отметить, что при переходе от бензола к дейтеробензолу или от метана к дейтерометану скорость дейтеро-водородного обмена с этиленом значительно падает при прочих одинаковых условиях. Кинетический изотопный эффект (k_H/k_D) для бензола составляет 3,6, а для метана — 3,1. Наличие существенного изотопного эффекта подтверждает, что в определяющей стадии процесса осуществляется разрыв связи C—H в молекулах бензола и метана [45—47].

В табл. 5 приведены значения удельной скорости дейтеро-водородного обмена, которая определена как число актов H—D-обмена, приведенное к единице концентраций катализатора и соответствующего углеводорода, т. е.

$$v_{уд} = \frac{\sum id_t}{[Cp_2V][RH]\tau}$$

где $\sum id_t$ — число актов дейтеро-водородного обмена в данном углеводороде; $[Cp_2V]$ — количество катализатора, моль; $[RH]$ — концентрация углеводорода, моль/л; τ — время опыта, ч.

Интересно, что в присутствии ванадоцена в условиях опытов, приведенных в табл. 5, удельные скорости дейтеро-водородного обмена метана и бензола с дейтероэтиленом практически равны, а в некоторых случаях для метана $v_{уд}$ даже выше (см. табл. 6). Аномально высокая реакционная способность метана по сравнению с бензолом, очевидно, обусловлена спецификой механизма активации связи C—H в этих углеводородах ванадоценом.

В реакциях H—D-обмена принимают участие также циклопентадиенильные кольца катализатора. Как видно из табл. 4, метан практически не участвует в этом обмене, тогда как бензол обменивается с циклопентадиенильными группами только в отсутствие этилена.

В результате H—D-обмена бензола с C_5D_5 -кольцами образуются в основном гексадейтеробензол и небольшие количества C_6H_5 . При наличии в системе этилена изотопный обмен бензола с C_5D_5 -кольцами полностью ингибируется, и происходит обмен между ними и этиленом, при котором образуется преимущественно $C_5H_2D_2$. Хотя фактор множественного обмена этилена и бензола с C_5D_5 -кольцами в отдельности достаточно велик, доля этого обмена в обоих случаях незначительна. Об этом свидетельствует также наблюдаемый удовлетворительный баланс атомов дейтерия в процессе обмена между исследуемыми углеводородами в присутствии «легкого» Cp_2V [47].

Основные экспериментальные факты, свидетельствующие о множественном характере H—D-обмена бензола с дейтероэтиленом в присутствии ванадоцена с преимущественным образованием C_6D_6 и C_2H_4 , указывают на то, что в промежуточных комплексах координация молекул бензола и этилена обеспечивает равнотенность связей C—H. При этом время нахождения молекулы бензола и этилена в промежуточных комплексах должно быть достаточным для обмена всех атомов водорода. В качестве этого промежуточного соединения можно рассматривать, например, комплекс $(\eta^5-C_5H_5)_2(\eta^6-C_6H_6)(\eta^2-C_2H_4)V$, который имеет требуемую симметричную координацию молекул бензола и этилена; однако его существование сомнительно как по стерическим, так и по электронным причинам, поскольку на орбиталах переходного металла должны находиться 23 электрона.

В работе [47] рассмотрена электронная структура комплекса Cp_2V при разных углах θ между направлениями связей $\text{V}-\text{Cp}$. На рис. 2 приведена схема положений d -уровней Cp_2V при различных значениях θ , найденная расчетами по расширенному методу Хюккеля [50, 51].

Искаженный комплекс Cp_2V обладает тремя низколежащими слабо разрыхляющими орбиталами: $1a_1$, b_2 , $2a_1$, [47, 51, 52], которые и ответственны за образование связей Cp_2V с лигандами σ - или π -типа. Пространственно доступные максимумы электронных плотностей всех трех орби-

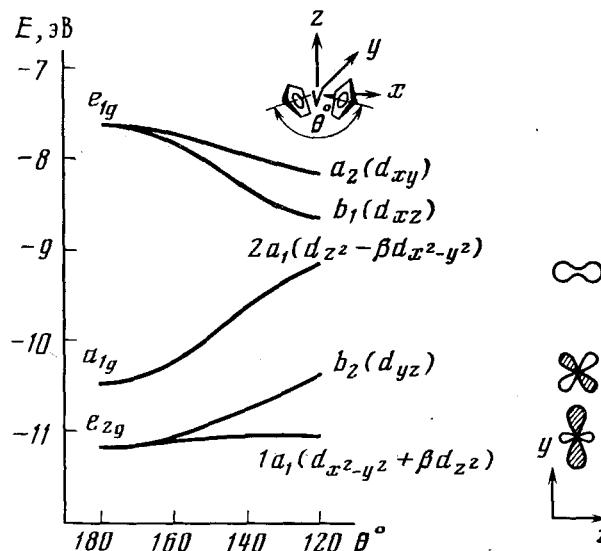
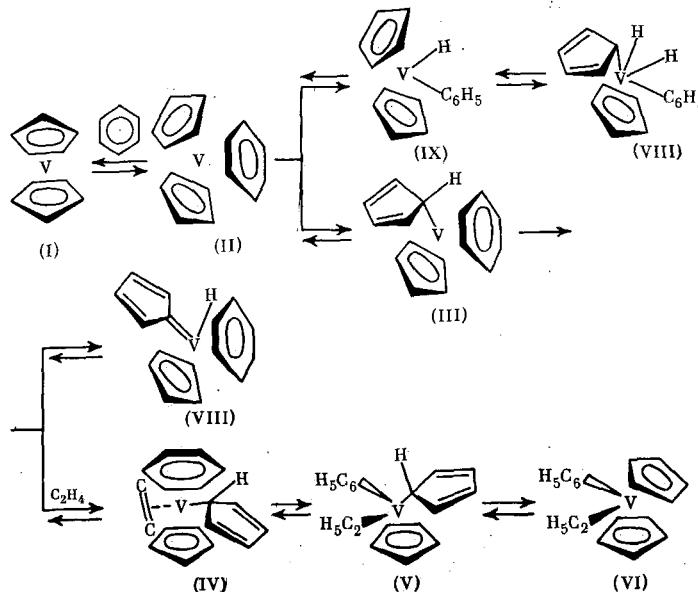


Рис. 2. Схема изменения энергии d -уровней в комплексе Cp_2V при вариации угла θ между осями Cp -кольц [47]

тей лежат в плоскости zy . При этом орбитали $1a_1$, b_2 , $2a_1$ могут обеспечивать образование σ -связи под углами $\pm 90^\circ$, $\pm 45^\circ$, 0° к оси z соответственно. Орбитали b_2 и $1a_1$ пригодны для π -взаимодействия под углами 0° , $\pm 90^\circ$ и $\pm 45^\circ$ к оси z , соответственно.

Для интерпретации основных экспериментальных фактов, которые наблюдаются при изучении дейтерообмена бензола с этиленом и Cp -кольцами, в работе [47] предложена следующая схема.



Первой стадией является присоединение бензола к Cp_2V ; причем возможность комплексообразования обеспечивается взаимодействиями $2a_1$ - и b_2 -орбиталей Cp_2V с π -орбиталями a_{2u} - и e_{1g} -бензола соответственно (см. рис. 3). Суммарный энергетический выигрыш не очень велик, так как он складывается из уменьшения энергии двух орбиталей, занятых четырьмя электронами, и повышения уровня одной одноэлектронной орбитали. Кроме того, существуют и определенные стерические затруднения для размещения трех колец вокруг атома ванадия.

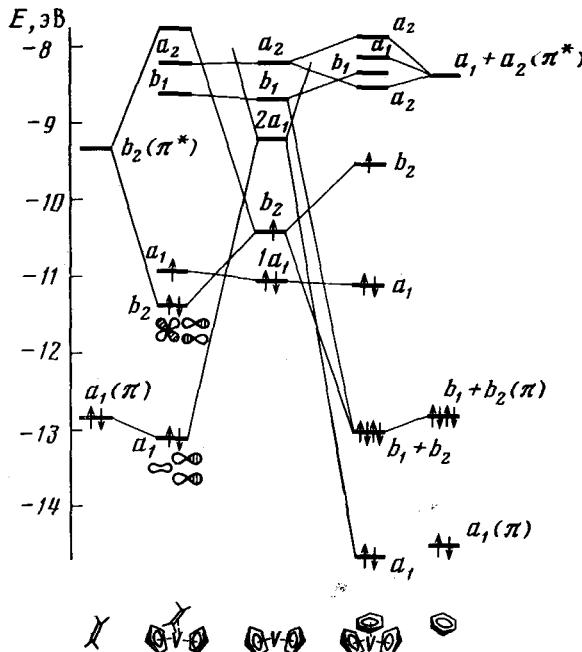
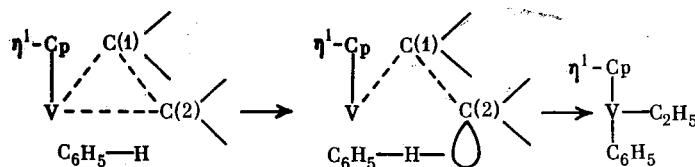


Рис. 3. Энергетическая схема взаимодействия комплекса Cp_2V с молекулами этилена и бензола [47]

Наличие в комплексе (II) d -электрона на высоколежащей разрыхляющей орбитали делает его неустойчивым и реакционноспособным, в частности, склонным к окислению. Наиболее легкий путь реализации реакционной способности комплекса (II) и удаления электрона с разрыхляющей d -орбитали состоит в атаке положительно заряженным атомом ванадия отрицательно заряженных колец с образованием комплексов (III) или (IX). Атака циклопентадиенильного кольца кажется более предпочтительной как с точки зрения большого отрицательного заряда, так и вследствие возможности плавного перехода $\eta^5\text{-Cr}$ в $\eta^1\text{-Cr}$ через $\eta^3\text{-Cr}$; отсутствие необходимости разрыва связи С—Н упрощает этот путь реакции.

В конечных продуктах перегруппировки — комплексах (III) и (IX) для образования σ -связей $\text{V}-\eta^1\text{-Cr}$ или $\text{V}-\text{H}$, $\text{V}-\text{C}_6\text{H}_5$ используются соответствующие низколежащие орбитали (см. рис. 2). Остающиеся электроны (три или один) размещаются на орбиталях, не участвующих во взаимодействиях с лигандами, и поэтому у комплексов (III) и (IX), в отличие от исходного комплекса (II), отсутствует дестабилизирующий вклад в энергию. По-видимому, комплекс (IX) термодинамически несколько стабильнее комплекса (III); последний располагает орбиталями, обеспечивающими σ - и π -связывание C_2H_4 за счет взаимодействия с его π - и π^* -орбиталями (см. рис. 4) [47]. В образующемся комплексе (IV) реализуется симметричная координация бензола и этилена (при условии их незатрудненного поворота в координационной сфере атома V). Согласно данным расчетов по расширенному методу Хюккеля атомы углерода в координированной молекуле C_2H_4 неравноценны. Эта неравноценность атомов C(1) и C(2) должна приводить к различию длин свя-

зей $l_{V-C(1)} > l_{V-C(2)}$, что облегчает отрыв атома H от бензольного кольца согласно схеме [47]:



Такой механизм согласуется с наблюдаемым значительным кинетическим изотопным эффектом. Образующийся комплекс (V) может, по-видимому, путем сдвига $\eta^1\text{-Cp} \rightarrow \eta^3\text{-Cp} \rightarrow \eta^5\text{-Cp}$ переходить в более устойчивый комплекс (VI). Обратному переходу (VI) \rightarrow (V) благоприятствующие стерические затруднения, создаваемые за счет достаточно больших по

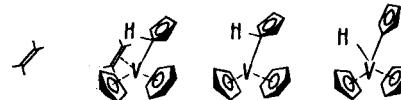
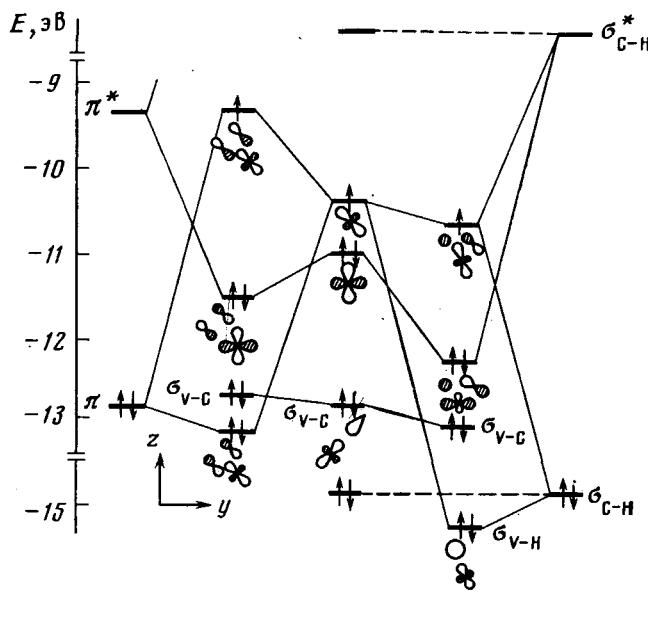
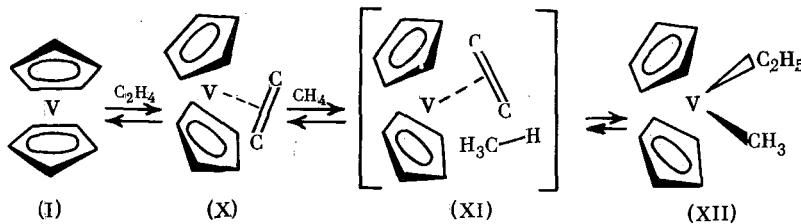


Рис. 4. Энергетическая схема взаимодействия комплекса $(\eta^1\text{-Cp})(\eta^5\text{-Cp})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{V}$ с молекулой этилена и перестройка орбиталей комплекса при миграции атома водорода от $\eta^1\text{-Cp}$ к атому ванадия [47]

размеру лигандов C_2H_5 и C_6H_5 . Легкость вращения фрагмента $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ в комплексе (IV) достаточно очевидна. Возможность вращения фрагмента C_2H_4 в комплексе $\text{Cp}_2\text{V}\cdot\text{C}_2\text{H}_4$ вокруг оси $\text{V}-\text{C}_2\text{H}_4$ обусловлена электронным фактором, поскольку при повороте на угол 90° исчезает стабилизирующее взаимодействие b_2 -орбитали атома V с π^* -орбиталью этилена (см. рис. 3). В комплексе (IV) отсутствует плоскость симметрии из-за неэквивалентности пяти- и шестичленных колец, поэтому b_1 - и b_2 -состояния оказываются частично смешанными. Это обеспечивает некоторую стабилизацию занятого уровня при повороте молекулы этилена на 90° и тем самым снижение величины барьера вращения. Данные полуэмпирического квантовомеханического расчета подтверждают, таким образом, наличие существенного снижения барьера вращения.

Наличие дейтерообмена бензола с C_5D_5 -кольцами также с преимущественным образованием C_6D_6 в рамках предлагаемой схемы объясняется переходом комплекса (III) в карбеновый комплекс (VII) [47].

Различие характера дейтеро-водородного обмена бензола (множественный) и метана (простой) с этиленом свидетельствует в пользу того, что обмен протекает в параллельных реакциях по различным механизмам. В случае метана наиболее естественной является схема:

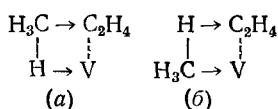


Комплекс (X) должен быть достаточно прочен, поскольку у Cp_2V имеются в наличии орбитали для эффективного π - и σ -связывания молекулы этилена (см. рис. 3). Из приведенной схемы очевидно, что при переходе от CH_4 к CD_4 должен наблюдаться значительный кинетический изотопный эффект.

Указанная на схеме последовательность присоединения C_2H_4 и CH_4 вытекает из резкого различия в координационных свойствах этих молекул и неустойчивости аллилгидридных сэндвичевых комплексов [48]. При переходе (X) \rightarrow (XI) \rightarrow (XII) раскрытие двойной связи в молекуле этилена дополнительно облегчает разрыхление прочной $C-H$ -связи в метане.

Замена метана на бензол сразу делает невозможной стадию (X) \rightarrow (XI) из-за стерических затруднений, так как при наличии взаимодействий $C\cdots H-C_6H_5$ и $V\cdots C_6H_5$ молекулы этилена и бензола заполняют столь значительную долю пространства вокруг атома ванадия, что либо бензол, либо этилен должны попадать в область ван-дер-ваальсова контакта Cp -котельца; это невозможно без существенного увеличения длины связи $Cp-V$ и, следовательно, без значительных энергетических затрат [47].

В промежуточном комплексе (XI) в соответствии с термодинамикой (для прямого отрыва атома H от молекулы CH_4 комплексом ванадия) можно было бы предполагать два возможных варианта присоединения молекулы метана:



Хроматографическим и масс-спектральным методами анализа в продуктах реакции $Cp_2V + CH_4 + C_2H_4 + C_6H_6$ не удалось обнаружить высших алифатических углеводородов (C_3 , C_4 и т. д.). Этот факт указывает на преимущественный характер присоединения по типу (б), где существенно взаимодействие атома ванадия с атомом углерода. По-видимому, молекула метана должна быть предварительно термически активирована и переведена в возбужденную конформацию с частичным увеличением угла $H-C-H$ за счет деформационного колебания. При этом вдоль оси второго порядка искаженной молекулы CH_4 образуется донорная орбиталь, что и обусловливает взаимодействие с электроноположительным атомом V.

Образование связи $C_2H_4-CH_3$ возможно только при атаке атомом ванадия связи $C-H$, удаленной от этилена. Однако, как видно из рис. 5, наличие атома водорода между атомами углерода метана и этилена создает пространственные затруднения. При связывании метильной группы с атомом ванадия это затруднение устраняется, так как атом H из CH_4 естественным образом присоединяется к C_2H_4 . Поворот молекулы метан-

на вокруг оси V—CH, который в принципе мог бы обеспечить условия для образования пропилгидридного производного, энергетически невыгоден из-за значительного увеличения отталкивания метана от Cp-кольца и отсутствия подходящих орбиталей для образования связей V—H вне биссекторной плоскости. Отсутствие указанных препятствий благоприятствует присоединению метана к этилену, что, видимо, характерно для системы $Ti(OR)_4$ —AlR₃, где наблюдали образование пропана из метана и этилена [53].

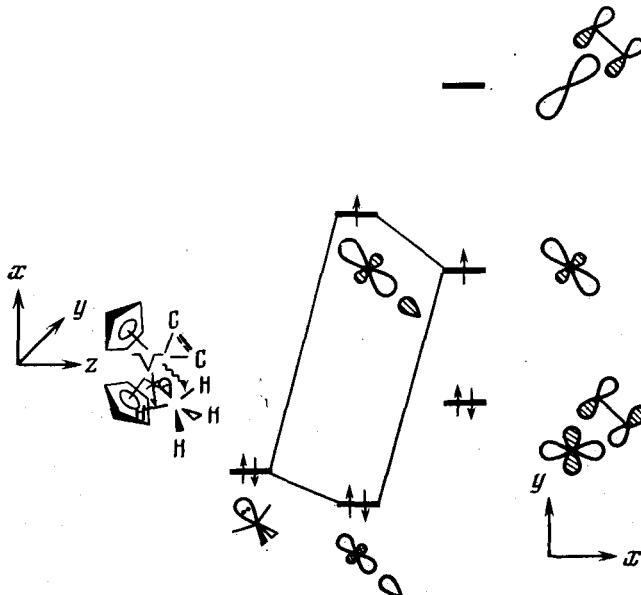


Рис. 5. Орбитальный механизм взаимодействия конформационно-возбужденной молекулы метана с комплексом $Cp_2V \cdot C_2H_4$ [47]

Естественно ожидать, что этилен находится в координационной сфере атома ванадия большее время, чем метан. Поэтому, а также с учетом асимметрии присоединения метана по отношению к этилену, в продуктах дейтерообмена должны наблюдаться только моно- и дидейтерометан, что соответствует экспериментальным данным [45—47] (см. табл. 6).

Сравнение механизмов параллельных реакций дейтеро-водородного обмена метана и этилена, бензола и этилена показывает, что образование активного центра в случае бензола требует значительно больших энергетических затрат. Этим и обусловлена наблюдаемая высокая реакционная способность метана по сравнению с бензолом в реакции обмена с этиленом. Из этих представлений также следует ожидать затруднения H—D-обмена при замене метана на более тяжелые алканы.

Из приведенных выше данных о механизме окислительного присоединения метана вытекает, что в ряду металлоценов 3d-переходных элементов с увеличением донорных свойств атома металла должно наблюдаться снижение катализической активности. Результаты изучения H—D-обмена дейтероэтилена с метаном и бензолом в присутствии различных металлоценов (см. табл. 6) показывают, что с увеличением донорных свойств атомов 3d-переходных металлов в ряду: $Ti > V > Mn > Fe > Co > Ni$ наблюдается резкое падение скорости H—D-обмена в метане, тогда как фактор множественного обмена изменяется незначительно.

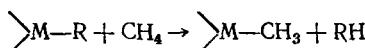
Эти результаты еще раз подтверждают, что изотопный обмен между метаном и этиленом происходит за счет окислительного присоединения метана к этиленовому комплексу переходного металла, т. е. в результате протекания реакции, обратной диспропорционированию алкильных групп, связанных с атомом металла.

IV. РЕАКЦИЯ «АЛКАНОЛИЗА» СВЯЗИ ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ — УГЛЕРОД

В работах Н. С. Ениколопова с сотрудниками, посвященных активации метана металлорганическими катализаторами типа Циглера — Натта, было впервые показано, что метан по аналогии с водородом участвует также в разрыве σ -связи переходный металл — углерод [34, 53].

Реакция гидрогенолиза связи $M—C$, как уже отмечено выше, играет важную роль в процессах гидрирования ненасыщенных углеводородов [38] и в процессах регулирования молекулярной массы полиолефинов в ходе их синтеза в присутствии катализаторов Циглера — Натта [54]. В этом случае реакция приводит к образованию соответствующего алканы и металл-гидридной связи.

Реакция метана с σ -связью $M—C$ приводит к образованию метильного производного переходного металла и молекулы алкана:



Эту реакцию, по аналогии с реакциями гидролиза, гидрогенолиза, алканолиза и т. д., можно назвать реакцией «алканолиза» (хотя для других алканов подобная реакция пока не обнаружена) или реакцией гидрометилирования связи $M—C$.

Реакция «алканолиза» обнаруживается в различных катализитических системах на основе TiCl_4 , Cp_2TiCl_2 , VCl_4 , $\text{V}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ и ряда других производных переходных металлов в сочетании с различными алюминийорганическими соединениями. Скорость процесса зависит от природы переходного металла, длины связанного с ним углеводородного радикала и других факторов.

Наиболее убедительное доказательство наличия реакции «алканолиза» было получено при исследовании взаимодействия метана, тщательно очищенного от следов влаги и кислорода, с катализитическими системами. Как известно [33], при взаимодействии компонентов катализитических систем Циглера — Натта, содержащих триэтилалюминий или диэтилалюминийхлорид наблюдается выделение этана и этилена, причем количество последнего всегда намного меньше, чем этана. На рис. 6 в качестве примера приведены данные по кинетике выделения этана в катализитической системе $\text{Fe}(\text{acac})_3—\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [53].

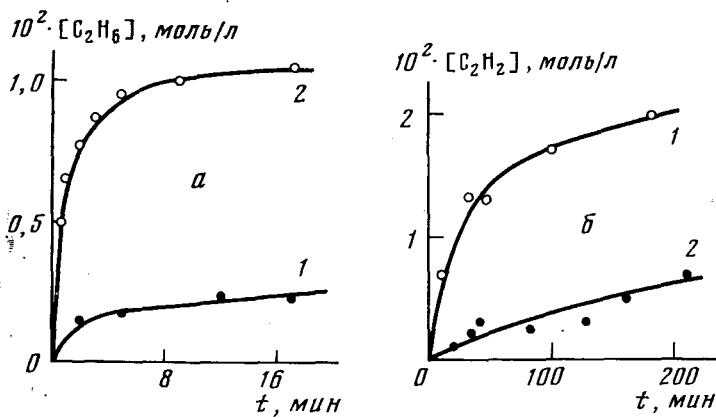


Рис. 6. Кинетика накопления этана (а) и поглощения ацетилена (б) в катализитической системе $\text{Fe}(\text{acac})_3—\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в отсутствие (1) и в присутствии (2) метана [53]

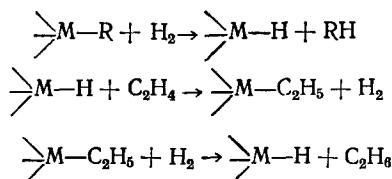
Как видно из рис. 6, в течение 5—10 мин в отсутствие метана наблюдается выделение этана в количестве, почти эквивалентном исходному содержанию железа; в дальнейшем выделение этана прекращается. В присутствии метана в результате реакции «алканолиза» σ -связи $\text{Fe}—\text{C}_2\text{H}_5$ выделяется значительно большее количество этана. В продуктах

гидролиза каталитической системы, обработанной тетрадейтерометаном, обнаруживается тридейтерометан ($\text{CD}_3\text{H}/\text{Fe}=2,2 \cdot 10^{-4}$), что свидетельствует об образовании метильного производного железа при «алканолизе» связи $\text{Fe}-\text{C}_2\text{H}_5$. По предварительным данным константы скорости реакции «алканолиза» связи $\text{M}-\text{R}$ в 30–50 раз меньше, чем константа гидрогенолиза этой же связи. Реакция «алканолиза» уже сейчас может найти важное практическое применение, например, в производстве полиолефинов.

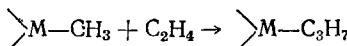
V. РЕАКЦИЯ ПРИСОЕДИНЕНИЯ МЕТАНА К НЕНАСЫЩЕННЫМ УГЛЕВОДОРОДАМ

Обнаружение реакций дейтеро-водородного обмена в метане и «алканолиза» связи $\text{M}-\text{C}$, протекающих аналогично соответствующим реакциям водорода с металлорганическими катализаторами, поставило задачу поиска новых путей превращения метана.

Наиболее характерная и важная реакция водорода в присутствии катализаторов Циглера–Натта — это реакция гидрирования ненасыщенных углеводородов. Механизм гидрирования включает стадии гидрогенолиза связи переходный металл — углерод и внедрение молекулы углеводорода по образующейся связи металл — гидрид [38]. Например, механизм гидрирования этилена схематически представляют таким образом:



Открытие реакции «алканолиза» привело к мысли о возможности замены водорода на метан в реакциях гидрирования этилена и ацетилена [53, 55]. Действительно, при «алканолизе» имеющейся в каталитически активном комплексе σ -связи $\text{M}-\text{R}$ образуется новая σ -связь $\text{M}-\text{CH}_3$. Как известно [33] при внедрении молекулы этилена по этой связи образуется пропильное производное переходного металла:



причем эта реакция протекает значительно быстрее, чем внедрение этилена по связи $\text{M}-\text{H}$ [56]. При «алканолизе» полученной связи $\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7$ должна образоваться молекула пропана — продукта присоединения метана к этилену:



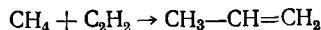
Принципиальную возможность протекания этой реакции впервые удалось продемонстрировать в присутствии каталитической системы $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в бензole при температуре 20° С и давлении 1 атм [55]. При этих условиях, в отсутствие метана этилен димеризуется с образованием бутена-1. Дальнейшее присоединение мономера, приводящее к росту полимерной цепи, в этой системе практически не наблюдается [57].

Если каталитическую систему в отсутствие этилена выдержать в атмосфере метана, то в газовой фазе накапливается этан — продукт «алканолиза» связи $\text{Ti}-\text{C}_2\text{H}_5$ [55, 58]. В результате этой же реакции в системе образуется небольшое количество метильного комплекса титана. После подачи в эту систему этилена при соотношении $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_4 > 10$ наблюдается поглощение этилена с образованием пропана. Одновременно образуется небольшое количество бутена-1, выход которого можно снизить, увеличивая мольное соотношение между метаном и этиленом или изменения условия обработки катализатора метаном. В указанных усло-

виях выход пропана за 10 ч составляет 15—20% от количества этилена в растворе. Следует отметить, что эффективность катализатора не высока и на 4—5 молей исходного титана образуется примерно 1 моль пропана [55].

В отсутствие метана или этилена образования пропана не наблюдается. При замене метана на дейтерометан в газообразных продуктах реакции масс-спектрометрически обнаруживается тетрадейтеропропан $C_3H_4D_4$ [55]. Таким образом, образование пропилена из метана и этилена не вызывает сомнений.

Для осуществления присоединения метана к ацетилену



были исследованы различные катализаторы гидрирования ацетиленена на основе комплексов титана (IV), железа (III), кобальта (II) и никеля (II) в сочетании с алюминийорганическими соединениями [53]. Из них катализическую активность в реакции присоединения метана к ацетилену проявила только система $Fe(acac)_3-Al(C_2H_5)_3$ в бензольном растворе. Из литературы известно [59], что в присутствии этого катализатора происходит полимеризация ацетиленена. Однако после обработки катализической системы тщательно очищенным метаном полимеризации ацетиленена не наблюдается, и скорость поглощения ацетиленена существенно падает [53] (см. рис. 6, б).

Таким образом, метан, взаимодействуя с активными центрами катализатора, переводит их в неактивную для полимеризации форму. Если учесть, что при этом выделяется этан, то падение катализической активности можно связать с образованием метильного производного переходного металла, обладающего значительно меньшей реакционной способностью в процессе инициирования полимерной цепи [33, 37]. Очевидно, наличие малоактивной связи $M-CH_3$ в присутствии избыточного количества метана ($CH_4/C_2H_2 \geq 30$) обеспечивает необходимое условие для однократного внедрения молекулы ацетиленена по этой связи и образования пропилена в указанной системе [53]. В разбавленном растворе катализатора накопление пропилена происходит после заметного индукционного периода, величина которого зависит от концентрации катализатора. Как видно из табл. 7, выход пропилена увеличивается со временем и с ростом температуры. С увеличением мольного соотношения Al/Fe выход пропилена падает, а при $Al/Fe > 8$, когда существенно возрастает скорость обмена алкильных групп, связанных с атомами железа и алюминия, образования пропилена не наблюдается, а происходит полимеризация ацетиленена [53].

В отсутствие метана или ацетиленена пропилен не образуется, а при замене метана на дейтерометан в продуктах реакции обнаруживается дейтеропропилен. Выше было отмечено, что после гидролиза катализической системы, обработанной тетрадейтерометаном, выделяется в небольших количествах тридейтерометан $CD_3H/Fe = 2,2 \cdot 10^{-4}$ [53]. Этот факт свидетельствует о том, что доля активных центров, ответственных за реакцию присоединения метана к ацетилену, от общего количества

ТАБЛИЦА 7

Выход пропилена (Q) в реакции метана и ацетиленена под действием катализитической системы $Fe(acac)_3 - Al(C_2H_5)_3$ [53]*

$10^3 [Fe(acac)_3]$, моль/л	$T, ^\circ C$	$t, \text{мин}$	$10^2 Q, \text{моль/моль Fe}$	$10^3 [Fe(acac)_3]$, моль/л	$T, ^\circ C$	$t, \text{мин}$	$10^2 Q, \text{моль/моль Fe}$
1	14	240	1,6	1	30	51	1,6
1	20	100	—	10	20	40	0,5
1	20	135	0,4	10	20	70	0,8
1	20	255	1,0	10	20	95	0,9
1	20	280	2,8	10	20	240	1,0

* Растворитель — бензоль, давление 640 мм рт. ст. $[CH_4] = 1,93 \cdot 10^{-2}$ моль/л. $[C_2H_4] = 0,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л. $Al/Fe = 4$.

железа в системе невелика. Этим, очевидно, обусловлен наблюдаемый низкий выход пропилена в расчете на исходное количество катализатора.

Н. С. Ениколопов впервые представил результаты по реакциям присоединения метана к ненасыщенным углеводородам (этилену, ацетилену) на Медведевских чтениях 1979 года. Эта принципиально новая реакция парафиновых углеводородов вызвала большой интерес не только в нашей стране, но и за рубежом. В настоящее время во многих лабораториях интенсивно ведутся работы по активации алканов комплексами металлов неплатиновой группы.

Об образовании пропилена в смеси H_2 — CH_4 — C_2H_4 — C_2H_2 в присутствии каталитической системы на основе стеарата, нафтената и нафтеногидроксамата никеля (II), нанесенных на поверхность гидроксида никеля, в сочетании с триэтилалюминием или дизобутилалюминийгидридом сообщили также авторы работ [60, 61]. На этих катализаторах удается получить пропилен с более высоким выходом. Однако, к сожалению, из-за сложности предложенной в этих работах системы до сих пор однозначно не установлена роль метана в процессе образования молекулы пропилена. Ситуация усложняется еще тем, что образование небольшого количества пропилена на этой системе наблюдается и в отсутствие метана, видимо, в результате метатезиса этилена. Несмотря на это, указанные работы заслуживают особого внимания, так как активация метана в этих системах не вызывает сомнения.

* * *

Анализ литературных данных по каталитической активации алканов свидетельствует об интенсивном развитии химии насыщенных углеводородов. В присутствии комплексов $3d$ -переходных металлов обнаружен принципиально новый тип реакций метана — реакции присоединения. Присоединением метана к ненасыщенным углеводородам (в частности, к ацетилену) можно получить важнейшие продукты нефтепереработки из нефтяного сырья — природного газа. Возможность практической реализации этого процесса обеспечена разработкой высокоактивных катализаторов, позволяющих резко увеличить выход продукта (например, пропилена) на единицу массы катализатора. По нашему мнению, в условиях интенсивного развития исследований в этой области, практическое использование имеющихся результатов является делом недалекого будущего.

Принципиальная возможность осуществления реакции гидрометилирования различных соединений с помощью метана открывает новые пути синтеза различных органических соединений с использованием побочных продуктов нефтепереработки, природного газа и угля. Круг термодинамически возможных реакций с участием метана достаточно широк. К таким реакциям, например, относится гидрометилирование аллена, приводящее к образованию бутенов, получение метилэтилкетона из метана, окиси углерода и этилена (аналогично реакции гидроформилирования), синтез ацетальдегида из метана и окиси углерода при повышенных давлениях и многие другие. Поиски селективных катализаторов для этих и других важнейших реакций алканов (окисления, хлорирования, дегидрирования и др.) активно ведутся в различных странах [22—31, 40—47, 60—70]. Необходимо отметить, что авангардную роль в области каталитической активации алканов играют исследования советских ученых; эти исследования уже сейчас существенно обогащают химию алканов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ениколопян Н. С. Ж. физ. химии, 1956, т. 30, с. 769.
2. Кармилова Л. В., Ениколопян Н. С., Налбандян А. Б. Там же, 1956, т. 30, с. 798.
3. Кармилова Л. В., Ениколопян Н. С., Налбандян А. Б. Там же, 1957, т. 31, с. 851.
4. Анисонян А. А., Гудков С. Ф., Ениколопян Н. С., Клейменов Н. А., Маркевич А. М., Налбандян А. Б. Сидоров А. П. Газ. пром-сть, 1957, № 6, с. 32.

5. Ениколопян Н. С., Королев Г. В. Докл. АН СССР, 1958, т. 118, с. 983.
6. Ениколопян Н. С., Клейменов Н. А., Кармилова Л. В., Маркевич А. М., Налбандян А. Б. Ж. прикл. химии, 1959, т. 32, с. 913.
7. Ениколопян Н. С., Клейменов Н. А., Кармилова Л. В., Маркевич А. М., Налбандян А. Б. Там же, 1959, т. 32, с. 1132.
8. Кармилова Л. В., Ениколопян Н. С., Налбандян А. Б. Ж. физ. химии, 1960, т. 34, с. 550.
9. Кармилова Л. В., Ениколопян Н. С., Налбандян А. Б. Там же, 1960, т. 34, с. 990.
10. Кармилова Л. В., Ениколопян Н. С., Налбандян А. Б., Семенов Н. Н. Там же, 1960, т. 34, с. 1176.
11. Ениколопян Н. С., Бельговский И. М. Там же, 1960, т. 34, с. 1571.
12. Ениколопян Н. С., Конарева Г. П. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, с. 419.
13. Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1957, с. 112, с. 93.
14. Кармилова Л. В., Ениколопян Н. С., Налбандян А. Б. Ж. физ. химии, 1961, т. 35, с. 1046.
15. Кармилова Л. В., Ениколопян Н. С., Налбандян А. Б., Ильин В. Т. Там же, 1961, т. 35, с. 1485.
16. Кармилова Л. В., Налбандян А. Б., Ениколопян Н. С. Там же, 1961, т. 35, с. 1458.
17. Ениколопян Н. С., Конарева Г. П. Изв. АН СССР, ОХН, 1961, с. 230.
18. Миллер Б. Б., Левин П. И., Конарева Г. П., Нейман М. Б., Ениколопян Н. С. Ж. физ. химии, 1960, т. 34, с. 1980.
19. Ениколопян Н. С. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1959.
20. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
21. Штерн В. Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
22. Гольдшлегер Н. Ф., Тябин М. Б., Шилов А. Е., Штейнман А. А. Ж. физ. химии, 1969, т. 43, с. 2174.
23. Тябин М. Б., Шилов А. Е., Штейнман А. А. Кинетика и катализ, 1975, т. 16, с. 1173.
24. Гольдшлегер Н. Ф., Еськова В. В., Шилов А. Е., Штейнман А. А. Ж. физ. химии, 1972, т. 46, с. 1353.
25. Гольдшлегер Н. Ф., Лаврушко В. В., Хрущ А. П., Штейнман А. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 2174.
26. Shilov A. E., Steinman A. A. Coord. Chem. Rev., 1977, v. 24, p. 97.
27. Hodges R. J., Webster D. E., Wolls P. B. Chem. Commun., 1971, p. 462.
28. Рудаков Е. С., Замащиков В. В., Беляева Н. П., Рудакова Р. И. Ж. физ. химии, 1973, т. 47, с. 1973.
29. Garnett J. L., West J. C. Synth. Inorg. Metal-Org. Chem., 1972, v. 2, p. 25.
30. Blake M. R., Garnett J. L., Gregor J. K., Hannan W., Hoa K., Zong M. A. Chem. Commun., 1975, p. 930.
31. Григорян Э. А., Гюлумян Х. Р., Дьячковский Ф. С., Муллагалиев И. Р. В сб: Комплексные металлорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка, 1977, т. 6, с. 6.
32. Зефирова А. К., Тихомирова Н. П., Шилов А. Е. Докл. АН СССР, 1960, т. 132, с. 1082.
33. Степовик Л. П., Шилова А. К., Шилов А. Е. Там же, 1963, т. 128, с. 148.
34. Григорян Э. А., Дьячковский Ф. С., Муллагалиев И. Р. Там же, 1975, т. 224, с. 859.
35. Смирнов С. А., Орешкин И. А., Заикин В. Г., Долгоплоск Б. А. Там же, 1979, т. 245, с. 1400.
36. Долгоплоск Б. А., Орешкин И. А., Тинякова Е. И., Яковлев В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, 1134.
37. Григорян Э. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1969.
38. Сокольский Д. В., Носкова Н. Ф., Попандопуло М. И. Гомогенное гидрирование в присутствии растворимых катализаторов Циглера — Натта. Катализическое гидрирование и окисление. Алма-Ата: Наука, 1969.
39. Макквиллин Ф. Дж. Гомогенное гидрирование в органической химии. М.: Химия, 1980, с. 24.
40. Шульпин Г. В., Розенберг Л. П., Шибаева Р. П., Шилов А. Е. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 1570.
41. Shul'pin G. B., Shilov A. E., Kitaigorodskii A. N., Krevor J. V. Z. J. Organomet. Chem., 1980, v. 201, p. 319.
42. Shul'pin G. B. J. Organomet. Chem., 1981, v. 212, p. 267.
43. Shul'pin G. B., Kitaigorodskii A. N. Ibid. 1981, v. 212, p. 275.
44. Shibaeva R. P., Rozenberg L. P., Lobkovskaya R. M., Shilov A. E. Ibid., 1981, v. 220, p. 271.
45. Григорян Э. А., Дьячковский Ф. С., Жук С. Я., Вышинская Л. И. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 1978.
46. Григорян Э. А., Дьячковский Ф. С., Жук С. Я., Папоян А. Т., Вышинская Л. И. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, с. 134.
47. Шестаков А. Ф., Жук С. Я., Папоян А. Т., Григорян Э. А. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, с. 597.
48. Benfield F. W. S., Francis B. R., Green M. L. H., Lvong-Thi N. T., Moser G., Poland J. S., Roc D. M. J. Less-Common Metals, 1974, v. 36, p. 187.
49. Herisson G. L., Chauvin Y. Macromol. Chem., 1970, v. 141, p. 161.
50. Hoffmann R. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 1397.

51. Lauher J. W., Hoffman R. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 1729.
52. Green J. C., Green M. L. H., Prout C. K. Chem. Commun., 1972, p. 421.
53. Григорян Э. А., Гюлумян Х. Р., Гуртовая Е. И., Ениколопян Н. С., Тер-Казарова М. А. Докл. АН СССР, 1981, т. 257, с. 364.
54. Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлорганических катализаторах. М.: Химия, 1976.
55. Ениколопян Н. С., Гюлумян Х. Р., Григорян Э. А. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, с. 1980.
56. Пирогов О. Н., Чирков Н. М., Высокомолек. соед., 1966, т. 8, А, с. 1798.
57. Джабиев Т. С., Джабиева З. М., Белов Г. П., Дьячковский Ф. С. Нефтехимия, 1976, т. 16, с. 706.
58. Гюлумян Х. Р. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1981.
59. Wilson W. H., Werren J. J. Polym. Sci., 1961, v. 55, p. 137.
60. Носкова Н. Ф., Сокольский Д. В., Изтелеуова М. Б., Гафарова Н. А. Докл. АН СССР, 1982, т. 262, с. 113.
61. Носкова Н. Ф., Сокольский Д. В., Изтелеуова М. Б., Гафарова Н. А., Марусич Н. И. Авт. свид. СССР 833936 (1979): Бюл. изобр., 1981, № 20, с. 99.
62. Третьяков В. П., Рудаков Е. С., Рудакова Р. И., Галенин А. А., Зимцева Г. П. Ж. физ. химии, 1977, т. 51, с. 1020.
63. Третьяков В. П., Рудаков Е. С., Богданов А. В., Зимцева Г. П., Кожевина Л. И. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, с. 878.
64. Рудаков Е. С., Третьяков В. П., Галенин А. А. Докл. АН УССР. Б, 1979, № 3, с. 212.
65. Рудаков Е. С., Третьяков В. П., Митченко С. А., Богданов А. В. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, с. 899.
66. Рудаков Е. С., Луцыйк А. И., Рудакова Р. И. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 525.
67. Третьяков В. П., Рудаков Е. С., Минько Л. А. Укр. хим. ж., 1982, т. 48, № 2, с. 168.
68. Гелетий Ю. В., Шилов А. Е. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, с. 486.
69. Crabtree R. Acc. Chem. Res, 1979, v. 12, p. 331.
70. Ozin G. Европ. Chem. News, 1981, v. 11, p. 23.

Отделение Института химической
физики АН СССР, п. Черноголовка
Московской области