

УДК 541.128—547.1.13

## ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ АТОМОВ И ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

*Долгоплеск Б. А., Орешкин И. А., Соболева Т. В.*

Обобщаются итоги многочисленных экспериментальных исследований по изучению состава продуктов, образующихся при взаимодействии углеводородов с атомами или ионами переходных металлов в газовой фазе при комнатной температуре. Во всех случаях промежуточными соединениями являются металлорганические интермедиаты, распад которых приводит к конечным продуктам реакции. Приведенные результаты представляют большой интерес для понимания химической природы элементарных актов при превращениях углеводородов в гетерогенном катализе.

Библиография — 68 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	50
II. Реакции углеводородов с атомами металлов . . . . .	51
III. Реакции карбонильных соединений с металлами в низких степенях окисления . . . . .	53
IV. Окислительное присоединение углеводородов к ионам переходных металлов . . . . .	54
V. Окислительное присоединение других органических соединений к ионам переходных металлов . . . . .	61

### I. ВВЕДЕНИЕ

Современные представления о механизме элементарных актов при превращениях углеводородов под влиянием переходных металлов в гетерогенном катализе предусматривают предварительную диссоциативную адсорбцию углеводородов на поверхности катализатора с образованием радикалоподобных фрагментов, представляющих собой углеводородные группы или атомы Н, тем или иным образом связанные с атомами металла и способные мигрировать от одного активного центра к другому. Как правило, каталитические реакции протекают с участием большого количества активных центров. Это особенно относится к реакциям гидрогенолиза и скелетной изомеризации углеводородов под влиянием переходных металлов. В связи с отсутствием прямых экспериментальных подходов к изучению химизма элементарных актов в гетерогенном катализе для кинетического описания процесса часто прибегают к представлениям об участии на разных стадиях реакции различных активных центров и промежуточных углеводородных частиц неясной химической природы. В ранее опубликованных работах мы рассмотрели химизм элементарных актов в процессах гидрирования, дегидрирования, гидрогенолиза и дейтерообмена, исходя из представлений о первичной реакции окислительного присоединения углеводородов к атому переходного металла на поверхности с последующим разложением образующихся металлорганических соединений [1—3]. Так, предполагается, что гидрирование в гетерогенных системах протекает через стадии присоединения олефина по гидридной связи Н—М и присоединения молекулы водорода по связи С—М с регенерацией исходного гидридного производного, а реакция дегидрирования включает стадию окислительного присоединения углеводорода к восстановленному металлу с последующим  $\beta$ -распадом металлорганического интермедиата. Это позволило объяснить наблюдаемое в гетерогенном катализе первичное образование  $\alpha$ -бутена при дегидрировании бутана. На основе этих представлений были также рассмот-

рены и объяснены специфические реакции дейтерообмена в различных углеводородах на начальных стадиях и механизм автогидрирования ненасыщенных углеводородов. Пути распада металлорганических соединений переходных металлов, широко применяемых в гетерогенном катализе (Ni, Co, Pt, Pd, W, Mo, Rh, Cr и др.), в последнее время были подробно изучены на примерах различных алкильных и арильных производных. В основном они распадаются путем  $\beta$ -элиминирования, приводящего к образованию эквимолекулярных количеств алкенов и алканов, и  $\alpha$ -распада, сопровождающегося образованием весьма реакционных карбеновых и карбиновых частиц и продуктов рекомбинации углеводородных групп, связанных с металлом. Как известно, цепной процесс метатезиса олефиновых углеводородов под влиянием соединений W, Mo, Re и Ta инициируется карбеновыми комплексами, образующимися при  $\alpha$ -распаде металлорганических соединений. Механизм всех этих реакций подробно освещен в ряде обзоров [4—8]. Естественно, что наиболее активными в реакциях окислительного присоединения углеводородов являются атомы металлов, сохраняющие наибольшее количество свободных координационных мест и приближающиеся по своей активности к изолированным атомам. Подобную роль могут играть атомы металла на гранях кристаллов, в дислокациях и, как будет показано ниже, в газовой фазе и в матрице углеводорода.

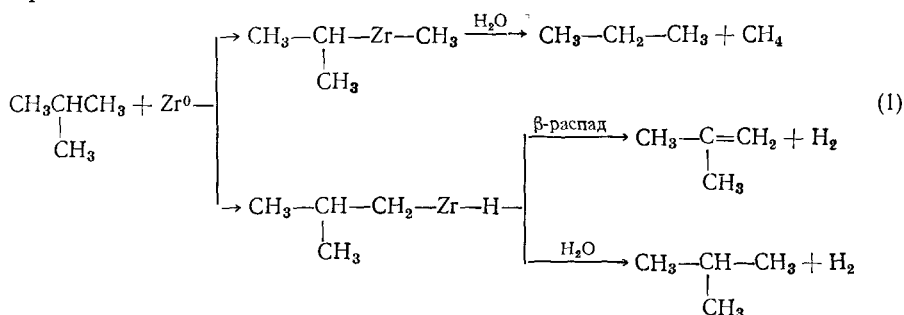
В подобных реакциях иногда достаточно активны не только нульвалентные металлы, но и металлы в низких степенях окисления, как это было показано на примерах присоединения толуола к бис-циклопентадиенилвольфраму [9] и присоединения трифенилфосфина к ряду металлов VIII группы [10]. Доля гомолитического распада металлорганических соединений, сопровождающегося образованием свободных радикалов, невелика и, по-видимому, должна повышаться с увеличением температуры реакции. Однако высокая избирательность действия катализаторов при повышенных температурах не совместима с протеканием процесса через свободно-радикальные стадии, что указывает на необходимость учета других изученных путей превращений металлорганических интермедиатов.

В последнее время появилось значительное количество публикаций, посвященных изучению реакций углеводородов с атомами металлов в матрице углеводородов при пониженной температуре или с ионами металлов в газовой фазе при комнатной температуре. Состав продуктов реакции свидетельствует о протекании их через стадии присоединения металла по связи C—H или C—C с последующим превращением металлорганических интермедиатов. Эти работы представляют большой интерес для понимания химической природы элементарных актов гетерогенно-каталитических превращений углеводородов и могут служить экспериментальной основой для рассмотрения механизма реакций. В настоящей статье обобщаются результаты опубликованных исследований в этой области.

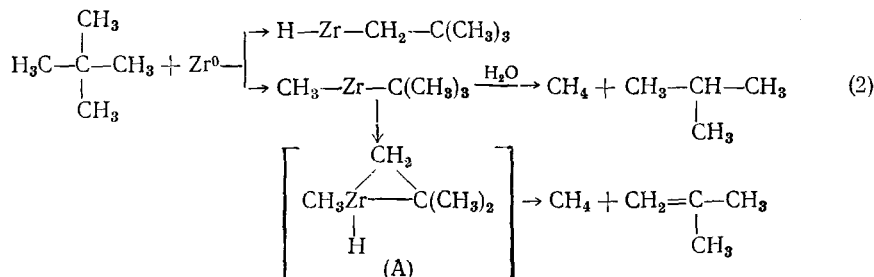
## II. РЕАКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ С АТОМАМИ МЕТАЛЛОВ

Впервые возможность химического взаимодействия атомов металла с алканами была установлена в 1979 г. [11]. Авторы показали, что реакция атомов циркония, полученных испарением в глубоком вакууме, с изобутаном или неопентаном в матрице начинается уже при  $-196^\circ$ . Нагревание углеводородной матрицы до комнатной температуры сопровождается выделением некоторого количества водорода и следов метана. Последующий гидролиз матрицы приводит к образованию значительных количеств водорода и углеводородов  $C_1$ — $C_4$  в случае изобутана и  $C_1$ — $C_5$  в случае неопентана. Основными продуктами первой реакции были изобутилен и метан, второй — метан, изобутан и изобутилен. Полученные результаты позволили авторам сделать вывод о протекании реакции окислительного присоединения циркония по C—H или C—C связям изо-

бутана и неопентана с последующим разложением образовавшихся металлорганических соединений.



Для неопентана предложена следующая схема реакции:

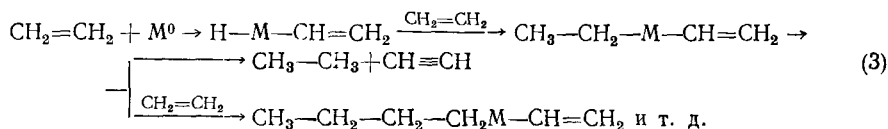


Наличие изобутана в продуктах реакции  $\text{Zr}^0$  с неопентаном связано, по-видимому, с гидролизом металлорганического соединения, образовавшегося в результате внедрения металла по связи C—C. Хотя предположение о возникновении промежуточного состояния (A) представляется спорным, трудно представить другие пути образования изобутилена и метана — продуктов, характерных для превращения неопентана в условиях гетерогенного катализа при высоких температурах.

В работе [11] показано, что многие другие переходные металлы (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Mo, W) в тех же условиях могут вступать в реакцию окислительного присоединения к изобутану с образованием продуктов разложения металлорганических интермедиатов.

Продукты распада металлорганических интермедиатов были обнаружены в работах [12, 13], где изучалась конденсация паров  $\text{Ni}^0$  на пентане, 2,3-диметилбутане, метилциклопентане и циклопентане при  $-196^\circ$ .

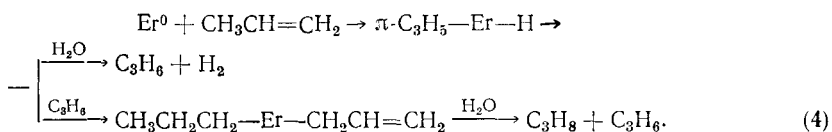
Авторы [14] исследовали взаимодействие паров металлических Yb, Sm и Er с этиленом, пропиленом и алленом, а также реакцию Er с циклопропаном при  $-196^\circ$ . Были получены лантанидорганические соединения, стабильные при комнатной температуре. Продукт реакции Er с пропиленом, по-видимому,  $\pi$ -аллильный комплекс, оказался растворимым в ТГФ. Во всех системах среди продуктов гидролиза полученных металлорганических соединений было найдено небольшое количество водорода. Состав основных продуктов гидролиза зависел от природы металла и углеводорода. Так, гидролиз матрицы этилена с Yb и Sm приводил к образованию углеводородов  $\text{C}_1$ — $\text{C}_6$ , что указывает на протекание олигомеризации этилена под влиянием металлорганических соединений лантанидов. В системе Er — этилен основным летучим продуктом гидролиза был метан (90%).



Образующийся метан является, по-видимому, продуктом гидролиза карбида, возникающего в результате реакции нульвалентного металла с

ацетиленом. Аналогичное объяснение было предложено нами [3] при рассмотрении механизма реакции автогидрирования олефинов.

В реакции с участием аллена среди основных продуктов гидролиза были найдены пропин, пропан, пропилен и исходный аллен, а в случае пропилена — пропан, пропин и исходный пропилен. Исходя из высказанных нами ранее [1—3] соображений о роли металлоорганических интермедиатов и путях их распада, превращения пропилена можно описать схемой:



Гидролиз матрицы Er — циклопропан приводит к образованию в основном фракции пропан — пропилен, пропина и исходного циклопропана. На основании полученных данных был сделан вывод о сложном механизме реакций в изученных системах и о протекании во всех случаях окислительного присоединения металла по связи С—Н.

Окислительное присоединение лантанидов по связи С—Н наблюдается в случае углеводородов, содержащих слабокислый водород. Так, взаимодействие паров Yb, Sm и Er с гексином-1 при  $-196^\circ$  приводит к образованию лантанидгидридных соединений [15]. Авторы [16] обнаружили образование гидридов неодима при распаде его бутильных производных, полученных по обменной реакции  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Nd}$  с *n*-BuLi.

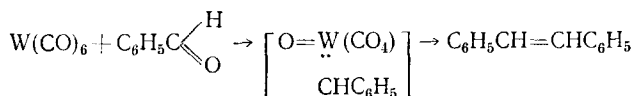
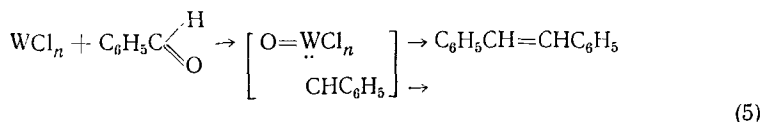
При изучении фотоиницированной реакции атомов Cu в матрице метана при  $-261^\circ$  [17] методом ИК-спектроскопии было установлено образование металлоорганических соединений типа  $\text{CH}_3\text{МН}$ . Образование аналогичных соединений при фотоиницировании было обнаружено ранее [18, 19] в реакции атомов Fe, Co, Cu, Mn, Ln с метаном при  $-253^\circ$ .

Метод ИК-спектроскопии позволил установить протекание реакции внедрения фотовозбужденных атомов Fe при  $-263^\circ$  по связи С—Н этана и пропана [20]. В случае циклопропана наблюдалось образование металлоциклобутанового производного — продукта внедрения по связи С—С.

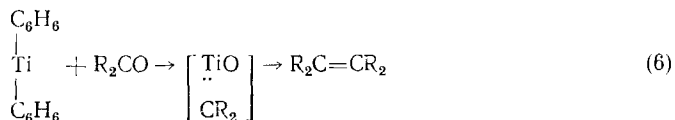
Реакция этилена с атомами Co, Rh, Ni, Pd при  $-261^\circ$  изучена в условиях изоляции в матрице методом ИК-спектроскопии [21]. Во всех случаях наблюдали образование только  $\pi$ -комплексов с этиленом, что можно рассматривать как первичную стадию реакции, приводящую при более высоких температурах к внедрению металла по связи С—Н.

### III. РЕАКЦИИ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С МЕТАЛЛАМИ В НИЗКИХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ

В реакцию окислительного присоединения могут вступать не только атомы, но и другие их формы, соответствующие низким степеням окисления переходных металлов. Это было установлено на примере взаимодействия альдегидов и кетонов с соединениями вольфрама и титана, в которых металл находится в восстановленном состоянии. Так, показано, что добавление бензальдегида к системе  $\text{WCl}_6\text{—}2\text{RLi}$  в ТГФ при комнатной температуре вызывает быстрое образование стильбена [22]. По данным [23] столь же активной в этой реакции является система  $\text{WCl}_6\text{—LiAlH}_4$ , а карбонилы вольфрама и молибдена обладают несколько меньшей активностью. Образование олефинов из карбонильных соединений при электрохимическом восстановлении  $\text{WCl}_6$  было обнаружено в работе [24]. Образование стильбена в результате окислительного присоединения бензальдегида к восстановленным металлам можно представить схемами:



Авторы [25] изучали восстановительную димеризацию альдегидов и кетонов под влиянием комплекса нульвалентного титана — *бис*-бензолтитана. Реакция бензофенона и ацетона с *бис*-бензолтитаном при 75–80° в ТГФ приводила к образованию с количественным выходом тетрафенилэтилена и тетраметилэтилена соответственно. Можно предположить, что реакция протекает по схеме:



#### IV. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ К ИОНАМ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В последнее время появилось значительное количество работ, посвященных изучению реакций углеводородов в газовой фазе при комнатной температуре в глубоком вакууме с одновалентными ионами целого ряда переходных металлов:  $\text{Rh}^+$ ,  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Co}^+$ ,  $\text{Ni}^+$ ,  $\text{Cr}^+$ ,  $\text{Sc}^+$ . Были изучены реакции алканов [26–36], алкенов [31, 37–40], циклических углеводородов [26, 27, 35, 41, 42] и их производных — галогеналкилов [43–47], спиртов [44, 45], альдегидов и кетонов [48–50], простых эфиров [48, 49], аминов [51, 52], нитросоединений [53]. Ионы переходных металлов получали с помощью лазерного излучения [26–28, 37, 41, 46], методом термической ионизации [32–36, 40, 42, 50, 53] или под действием электронного удара [29–31, 38, 39, 43, 45, 47–49, 51, 52]. Газофазные реакции ионов исследовали масс-спектрометрически. Естественно, что уровни энергий переходящих в газовую фазу ионов металлов существенно различались между собой в зависимости от природы металла и условий их образования, что оказывает влияние на характер образующихся продуктов, в частности на соотношение реакций внедрения по связям  $\text{C}-\text{H}$  и  $\text{C}-\text{C}$ . В связи с высокой реакционной способностью изолированных атомов и ионов металла в газовой фазе их взаимодействие с углеводородами при комнатной температуре приводит к образованию тех же продуктов, что и в гетерогенном катализе при высоких температурах.

В работе [26] масс-спектрометрическим методом изучен состав первичных продуктов взаимодействия углеводородов с  $\text{Rh}^+$ , который получали путем облучения родиевой фольги лазерным лучом в присутствии реагирующего углеводорода. Доля вторичных реакций не превышала 10%. Результаты этой работы, приведенные в табл. 1 представляют существенный интерес для понимания химической природы элементарных актов каталитических превращений углеводородов под влиянием отдельных атомов или ионов металла.

В случае этана и пропана количественно (или почти количественно) образуются комплексносвязанные олефины, а в случае *n*-бутана, *n*-пентана и 2,3-диметилбутана — диены с выделением соответствующего количества  $\text{H}_2$ . Из *n*-гептана и *n*-октана образуются комплексносвязанные триены с выделением трех молекул  $\text{H}_2$ . Основными продуктами реакции *n*-гексана являются комплексы диена и триена, а также бензола, который образуется, по-видимому, из линейного триена через промежуточный циклогексадиен. Как показано в работах [54, 55], дегидроциклизация гексана в бензол в гетерогенном катализе при высоких температурах протекает через последовательные стадии образования олефина,

Таблица 1

Состав первичных продуктов реакции  $Rh^+$  с алканами при комнатной температуре [26]

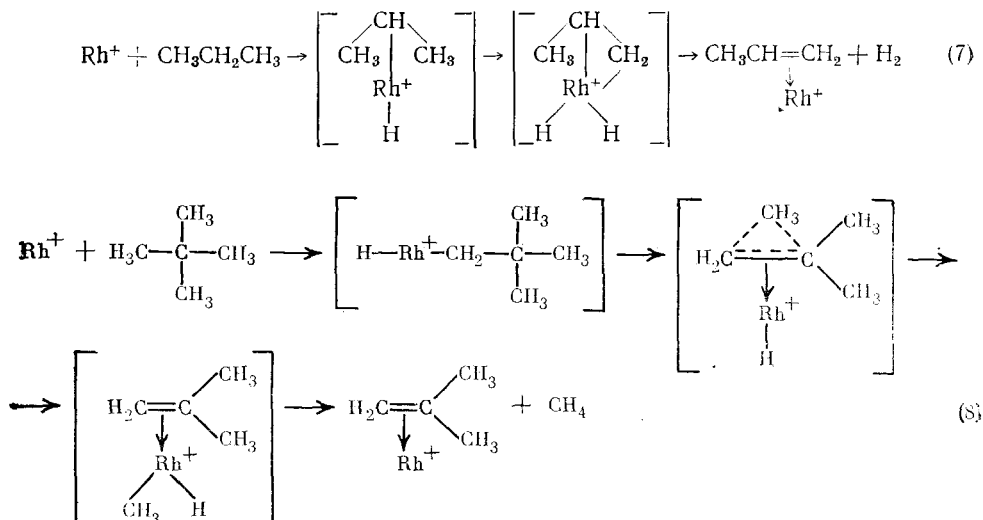
Алкан	$(RhA)^+$	Выход $(RhA^+)^*$ , %	Нейтральные продукты
$C_2H_6$	$RhC_2H_4^+$	100	$H_2$
$C_3H_8$	$RhC_3H_6^+$	94	$H_2$
$n-C_4H_{10}$	$RhC_4H_8^+$	100	$2H_2$
<i>изо</i> - $C_4H_{10}$	$RhC_4H_8^+$	43	$H_2$
	$RhC_4H_6^+$	48	$2H_2$
$n-C_5H_{12}$	$RhC_5H_{10}^+$	88	$2H_2$
<i>изо</i> - $C_5H_{12}$	$RhC_5H_{10}^+$	97	$2H_2$
<i>нео</i> - $C_5H_{12}$	$RhC_5H_{10}^+$	15	$H_2$
	$RhC_5H_8^+$	29	$2H_2$
	$RhC_4H_8^+$	13	$CH_4$
	$RhC_4H_6^+$	34	$H_2, CH_4$
$n-C_6H_{14}$	$RhC_6H_{12}^+$	49	$2H_2$
	$RhC_6H_{10}^+$	33	$3H_2$
	$RhC_6H_8^+$	18	$4H_2$
$CH_3-CH-CH-CH_3$          $CH_3$ $CH_3$	$RhC_6H_{10}^+$	100	$2H_2$
$n-C_7H_{16}$	$RhC_7H_{14}^+$	94	$3H_2$
$n-C_8H_{18}$	$RhC_8H_{16}^+$	91	$3H_2$
Циклопропан	$RhC_3H_4^+$	76	$H_2$
	$RhCH_2^+$	11	$C_2H_4$
Циклопентан	$RhC_5H_6^+$	100	$2H_2$
Циклогексан	$RhC_6H_8^+$	65	$2H_2$
	$RhC_6H_6^+$	35	$3H_2$

\* От теоретического.

диена, триена и циклогексадиена. Из изобутана с примерно равными выходами образуются комплексы изобутилена и бутадиена. Образование последнего указывает на протекание наряду с дегидрированием реакции скелетной изомеризации. Особый интерес представляют продукты превращения неопентана. Кроме комплексов изопентена и изопрена, возникающих в результате последовательных актов изомеризации неопентана и его дегидрирования, наблюдались также комплексы бутена и бутадиена с металлом, которые образуются в результате распада углеродного скелета с одновременным выделением  $CH_4$  и  $H_2$ . Из циклопентана, как и следовало ожидать, с количественным выходом образуется комплекс циклопентадиена, а из циклогексана — комплексы циклогексадиена и бензола. Интересно отметить, что из циклопропана образовался комплекс метиленового карбена с выходом около 11%. Все эти превращения характерны для гетерогенного катализа, протекающего под влиянием переходных металлов при высоких температурах.

Авторы [26] пришли к выводу, что первичным актом является окислительное присоединение углеводорода с образованием металлорганического производного, а разложение последнего приводит к конечным про-

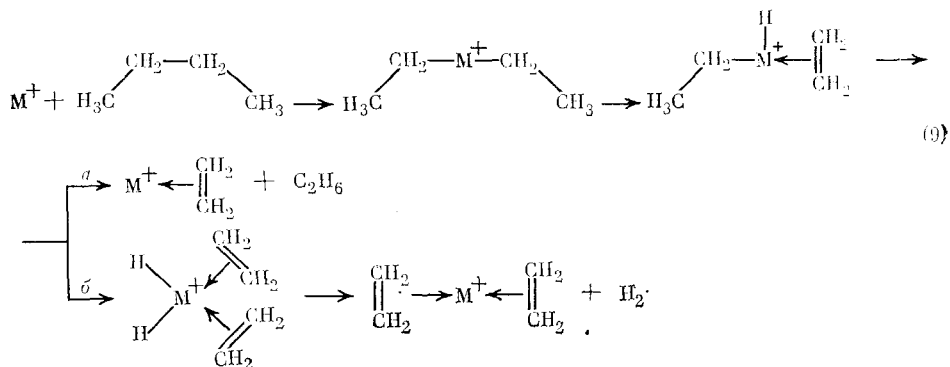
дуктам реакции. Так, для пропана и неопентана предложена следующая схема:



Следует отметить, что внедрение металла по связи C—H в метильной, а не в метиленовой группе пропана как в (7), представляется нам более предпочтительным, поскольку при этом образуется более стабильный первичный металлоорганический интермедиат. Распад последнего по пути β-элиминирования ведет к образованию таких же продуктов реакции.

В последующей работе [27] были исследованы реакции нормальных и разветвленных алканов, а также циклоалканов с ионами  $\text{Ti}^+$ , полученными действием лазерного излучения, на титановую фольгу. Ионы  $\text{Ti}^+$  внедряются в основном по связи C—H углеводородов, приводя к образованию продуктов, подобных тем, что были получены на ионах  $\text{Rh}^+$ .

В работе [28] изучены реакции ионов  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Co}^+$ ,  $\text{Ni}^+$  с рядом нормальных алканов от пропана до гептана. Ионы  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Co}^+$ ,  $\text{Ni}^+$  получали по той же методике, что и ионы  $\text{Rh}^+$  и  $\text{Ti}^+$ . Оказалось, что  $\text{Ni}^+$  и  $\text{Co}^+$  в основном внедряются по связи C—C с образованием ненасыщенных продуктов распада углеродного скелета:



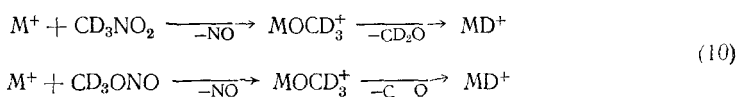
Если внедрение металла в *n*-бутане протекает по связи  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , то та же реакция приводит к образованию пропилена и метана. Известно, что диэтилкобальт, получаемый путем взаимодействия этиллития с  $\text{CoCl}_2$ , распадается только по пути (9, а), ведущему к образованию эквимольных количеств этана и этилена [56]. Подобные продукты могут возникать не только через стадию образования гидридного производного, как это предусмотрено реакцией (9, а), но и в результате диспропорционирования двух этильных групп, связанных с металлом. Реакция (9, б), ведущая только к этилену, в этом случае не реализуется. Возможно, что

эта реакция специфична для ионов металла. В случае  $\text{Fe}^+$  наряду с указанной реакцией наблюдается внедрение по связи  $\text{C—H}$  с последующим образованием олефина.

Исследование реакций ряда олефинов от этилена до изомеров гексена на ионах  $\text{Fe}^+$ , полученных с помощью лазерного излучения, показало, что состав первичных продуктов реакции зависит от природы олефина [37]. Этилен, пропилен и изобутилен не вступают в реакцию с ионами  $\text{Fe}^+$  в этих условиях. *n*-Бутены количественно образуют продукты внедрения по связи  $\text{C—H}$ . Метилбутены в отличие от *n*-бутиенов образуют значительные количества продуктов внедрения по связи  $\text{C—C}$ . В случае *n*-пентенов и гексенов последняя из вышеуказанных реакций становится основной.

Были также изучены реакции  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Co}^+$ ,  $\text{Ni}^+$  с циклическими углеводородами — циклоалканами и циклоалкенами [41]. В данном случае основной является реакция внедрения иона металла по связи  $\text{C—C}$ , что обуславливает образование продуктов дегидрирования и разрыва углеродного скелета, аналогично тому, как это было отмечено для реакций  $\text{Co}^+$  и  $\text{Ni}^+$  с *n*-алканами.

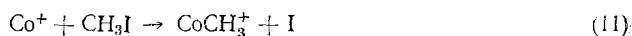
Наличие гидридного лиганда, как было установлено [57], существенно влияет на реакционную способность ионов металла. Этот вывод был сделан на основании изучения реакций  $\text{FeD}^+$ ,  $\text{CoD}^+$  и  $\text{NiD}^+$  с рядом алканов ( $\text{C}_1\text{—C}_5$ ) и алкенов ( $\text{C}_2$  и  $\text{C}_3$ ) в газовой фазе. Ионы  $\text{FeD}^+$ ,  $\text{CoD}^+$  и  $\text{NiD}^+$  генерировали взаимодействием  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Co}^+$ ,  $\text{Ni}^+$ , полученных под действием лазерного излучения, с дейтерированными нитрометаном или метилнитритом.



Оказалось, что ионы  $\text{FeD}^+$ ,  $\text{CoD}^+$  и  $\text{NiD}^+$  внедряются в основном по связи  $\text{C—H}$  алканов в отличие от  $\text{Co}^+$  и  $\text{Ni}^+$ , которые, как было показано выше, образуют главным образом продукты внедрения по связи  $\text{C—C}$ . При этом  $\text{NiD}^+$  и  $\text{CoD}^+$  способны вступать в реакцию с этаном, а в случае  $\text{NiD}^+$  реакция окислительного присоединения протекает даже с метаном.

Выше отмечалось, что  $\text{Fe}^+$  не реагирует с этиленом и пропиленом. В то же время  $\text{FeD}^+$  и  $\text{CoD}^+$  могут окислительно присоединяться по связи  $\text{C—C}$  пропилена, а  $\text{NiD}^+$  также и по связи  $\text{C—C}$  этилена.

По данным [58],  $\text{CoCH}_3^+$ , также как и ионы  $\text{MH}^+$ , внедряется только по связи  $\text{C—H}$  алифатических алканов, начиная с пропана. Этот факт был установлен при исследовании газофазных реакций  $\text{CoCH}_3^+$  с рядом алканов от метана до изомеров гексана. Ионы  $\text{CoCH}_3^+$  получали по реакции  $\text{Co}^+$ , генерированного под действием лазерного излучения, с иодистым метилом:



Как показали авторы, метан и этан не вступают в реакцию с  $\text{CoCH}_3^+$ . В реакциях с участием алканов  $\text{C}_3\text{—C}_6$  наблюдается выделение главным образом метана и образование продуктов дегидрирования. В случае 2,2-диметилпропана и 2,2-диметилбутана метан является основным нейтральным продуктом реакции (внедрение по связи  $\text{C—C}$ ).

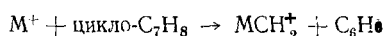
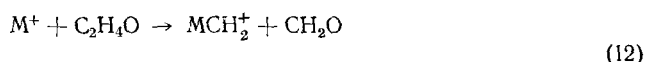
Ионы  $\text{FeCH}_3^+$ , полученные по той же методике, что и ионы  $\text{CoCH}_3^+$ , не вступают в реакцию с алифатическими алканами [58]. Реакции ионов  $\text{NiCH}_3^+$  не были исследованы, так как их не удалось получить указанным выше способом. При взаимодействии  $\text{Ni}^+$  с иодистым метилом наблюдалось образование  $\text{NiI}^+$ , а не  $\text{NiCH}_3^+$ .

В дальнейшем были изучены газофазные реакции ионов  $\text{CoCH}_3^+$  и  $\text{FeCH}_3^+$  с рядом циклических углеводородов — циклоалканами от  $\text{C}_3$  до  $\text{C}_6$ , а также циклопентеном и циклогексеном [59]. Эти ионы внедряются в основном по связи  $\text{C—C}$  циклопропана и циклобутана, образуя комп-



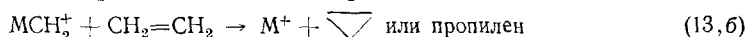
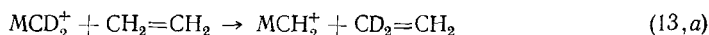
лексы алкила (этила или пропила) и этилен. Ранее было показано, что ионы  $\text{Fe}^+$  и  $\text{Co}^+$ , полученные под действием лазерного излучения, с циклопропаном не реагируют [41]. В случае циклопентана, циклогексана, циклопентена и циклогексена наблюдалось образование под действием  $\text{CoCH}_3^+$  только продуктов дегидрирования — комплексов циклоалкенов или циклоалкадиенов — и соответствующих им нейтральных продуктов — метана и водорода. Ионы  $\text{FeCH}_3^+$  в эти реакции не вступают. В случае циклопентена и циклогексена реакция окислительного присоединения по связи  $\text{C}-\text{H}$  является единственной как для  $\text{CoCH}_3^+$ , так и  $\text{FeCH}_3^+$ .

В одной из последних работ [60] исследованы газофазные реакции ионов  $\text{FeCH}_2^+$  и  $\text{CoCH}_2^+$  с алифатическими алканами. Метод получения ионов  $\text{MCH}_2^+$  основан на реакции ионов  $\text{Fe}^+$  и  $\text{Co}^+$ , генерированных под действием лазерного излучения, с окисью этилена или циклогептатриеном:

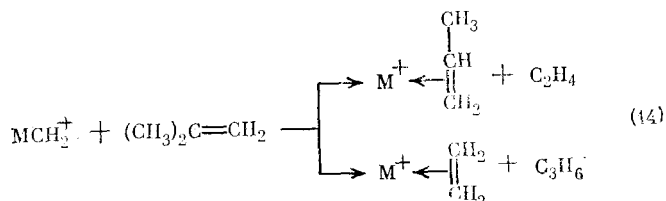


Изучение реакций ионов  $\text{CoCH}_2^+$  и  $\text{FeCH}_2^+$  с алканами от метана до изомеров гексана позволило сделать вывод о том, что окислительное присоединение углеводорода к иону металла протекает преимущественно путем внедрения по связи  $\text{C}-\text{H}$  алканов и в меньшей мере по связи  $\text{C}-\text{C}$ . В случае  $\text{CoCH}_2^+$  реакция протекала со всеми изученными алканами, кроме метана, а ионы  $\text{FeCH}_2^+$  реагировали с алканами, начиная с пропана.

Исследованы также газофазные реакции ионов  $\text{FeCH}_2^+$  и  $\text{CoCH}_2^+$  с олефинами от этилена до гексена, а также с бутадиеном, ацетиленом и пропином [61]. Реакция  $\text{FeCH}_2^+$  и  $\text{CoCH}_2^+$  с этиленом приводит к образованию только иона  $\text{M}^+$  и соответствующего ему нейтрального продукта состава  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Авторы полагают, что при взаимодействии  $\text{CoCH}_2^+$  с этиленом возможно внедрение его как по связи  $\text{C}-\text{H}$  с образованием пропилена, так и по связи  $\text{C}-\text{C}$  с образованием циклопропана. При реакции ионов  $\text{FeCH}_2^+$  может образовываться только пропилен. Изучение взаимодействия этилена с ионами  $\text{MCD}_2^+$  позволило установить протекание реакции метатезиса, о чем судили по наличию продуктов  $\text{MCH}_2^+$  и  $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ . Таким образом, осуществляются два процесса:

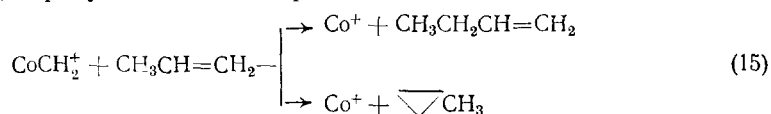


В случае этилена доля реакции 13, а невелика: для ионов  $\text{FeCH}_2^+$  она составляет 20%, а для  $\text{CoCH}_2^+$  всего 2%. Но вклад метатезиса существенно возрастает в случае пропилена и изобутилена. Так, основным продуктом реакции  $\text{MCH}_2^+$  с пропиленом является ион комплексносвязанного этилена, а изобутилен образует в основном ионы комплексносвязанных этилена и пропилена:



Кроме указанных ионов, в продуктах реакций  $\text{MCH}_2^+$  с пропиленом и изобутиленом были найдены ионы  $\text{M}^+$  и соединение состава  $\text{C}_4\text{H}_8$  в первом случае и  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  — во втором. По мнению авторов [61], ионы  $\text{CoCH}_2^+$

могут внедряться как по С—Н-связи пропилена, образуя бутен-1, так и по связи С—С, образуя метилциклопропан:

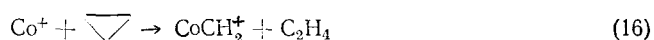


В случае  $\text{FeCH}_2^+$  возможно внедрение только по связи С—Н. В отличие от пропилена, изобутилен образует заметное количество ионов  $\text{MCH}_6^+$ . *n*-Бутены дают те же основные продукты реакции, что и изобутилен. В случае пентенов и гексена-1 был получен сложный набор продуктов. При реакции ионов  $\text{MCH}_2^+$  с бутадиеном основными продуктами реакции были ион  $\text{M}^+$  и соответствующее ему нейтральное соединение состава  $\text{C}_5\text{H}_8$ , которое, по мнению авторов, представляет собой цикlopентен. Для ацетилен и пропина наблюдали в каждом случае единственную реакцию, приводящую к образованию  $\text{M}^+$  и продуктов состава  $\text{C}_3\text{H}_4$  (из ацетилен) или  $\text{C}_4\text{H}_6$  (из пропина). Как полагают авторы [61], в первой из указанных реакций возможно только внедрение карбена по связи С—Н с образованием аллена или пропина.

Методом ионных пучков были изучены реакции алканов с ионами  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Co}^+$  и  $\text{Ni}^+$  [32—35], алкенов и циклоалканов с  $\text{Co}^+$  [40, 42]. Ионы получали термической ионизацией металлов, образовавшихся при разложении соответствующих хлоридов. Состав продуктов реакций алканов от бутана до октана с ионами  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Co}^+$  и  $\text{Ni}^+$ , обладающими кинетической энергией  $\sim 0,5$  эВ, позволил сделать тот же вывод, что и в [28] о преимущественном внедрении ионов  $\text{Ni}^+$  и  $\text{Co}^+$  по связи С—С и о протекании наряду с этим внедрения по связи С—Н в случае  $\text{Fe}^+$ .

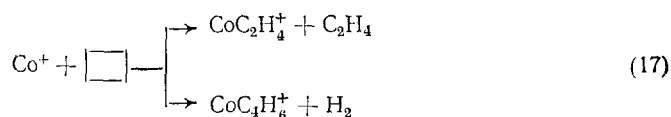
Изучение взаимодействия  $\text{Co}^+$ , обладающего кинетической энергией  $\sim 1$  эВ, с алкенами от этилена до гексенов [40] показало, что этилен и пропилен не вступают в этих условиях в реакцию с ионами металла. В случае изобутилена найдены продукты внедрения  $\text{Co}^+$  по связи С—С. Реакция *n*-бутенов с  $\text{Co}^+$  приводила к образованию в основном комплексносвязанного диена и соответствующего нейтрального продукта —  $\text{H}_2$ . В случае пентенов и гексенов наблюдалось внедрение как по С—Н, так и по С—С-связям.

Несколько расходятся с данными [41] результаты, полученные в работе [42] при исследовании газофазных реакций ионов  $\text{Co}^+$ , имеющих кинетическую энергию  $\sim 1$  эВ, с циклоалканами от циклопропана до циклогексана. В этих условиях протекает реакция ионов  $\text{Co}^+$  с циклопропаном, приводящая к образованию  $\text{CoCH}_2^+$  и этилена



Отсутствие реакции циклопропана с  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Co}^+$  и  $\text{Ni}^+$ , полученными под действием лазерного излучения, связано, по-видимому, с тем, что эти ионы находятся в основном в недостаточно возбужденном электронном состоянии и не обладают высокой кинетической энергией по сравнению с ионами, используемыми в методе ионных пучков.

Реакция  $\text{Co}^+$  с циклобутаном, цикlopентаном и циклогексаном по данным [42] приводит к образованию продуктов дегидрирования и разрыва С—С-связи цикла. Так, например, реакция  $\text{Co}^+$  с циклобутаном протекает следующим образом:



В работе [62] были исследованы газофазные реакции ионов  $\text{FeH}^+$ , полученных под действием электронного удара из 1,1-диметилферроцена, с метаном, этаном и бутаном при низких кинетических энергиях ионов. Показано, что метан и этан не вступают в реакцию с  $\text{FeH}^+$ . В случае *n*-бутана реакция приводит к образованию продуктов внедрения

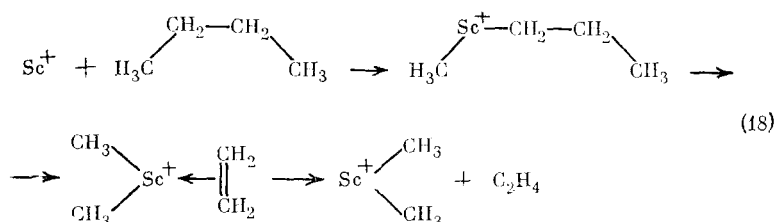
Таблица 2

Относительные константы скорости образования продуктов реакций  $M^+$  с бутанами [30]

$M^+$	<i>n</i> -C <sub>4</sub> D <sub>10</sub>				<i>изо</i> -C <sub>4</sub> D <sub>10</sub>	
	MC <sub>2</sub> D <sub>4</sub> <sup>+</sup>	MC <sub>3</sub> D <sub>6</sub> <sup>+</sup>	MC <sub>4</sub> D <sub>8</sub> <sup>+</sup>	MC <sub>4</sub> D <sub>8</sub> <sup>+</sup>	MC <sub>3</sub> D <sub>6</sub> <sup>+</sup>	MC <sub>4</sub> D <sub>8</sub> <sup>+</sup>
Cr <sup>+</sup>	0,22	0	0,16	0,16	0	0,09
Fe <sup>+</sup>	0,53	0,07	0,04	0,04	0,46	0,09
Co <sup>+</sup>	0,53	0,09	0	0,13	0,82	0,15
Ni <sup>+</sup>	0,14	0,02	0	0,07	0,29	0,04

FeH<sup>+</sup> по связи C—H алкана, что совпадает с данными [57] для аналогичных реакций ионов FeD<sup>+</sup>, CoD<sup>+</sup> и NiD<sup>+</sup>, полученных при взаимодействии ионов металлов с нитрометаном или метилнитритом.

Недавно были изучены реакции ионов Sc<sup>+</sup>, обладающих кинетической энергией ~0,5 эВ, в газовой фазе с алканами от пропана до гексана [36]. Ионы Sc<sup>+</sup> получали методом термоэмиссии при 2500 К. Оказалось, что реакция пропана со Sc<sup>+</sup> протекает подобно реакции алканов с ионами Fe<sup>+</sup>, Co<sup>+</sup>, Ni<sup>+</sup>. Основными продуктами являются комплексы Sc<sup>+</sup> пропиленом (68%) и этиленом (27%). В случае *n*-бутана реакция приводит к образованию значительных количеств комплекса состава Sc(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)<sup>+</sup> и соответственно этилена. На основе анализа термодимических данных авторы [36] сделали вывод, что комплекс Sc(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)<sup>+</sup> имеет структуру диметилскандия. Образование Sc(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> возможно при внедрении Sc<sup>+</sup> по концевой C—C-связи *n*-бутана:



или по связи C—H в CH<sub>2</sub>-группе, что также приводит к образованию диметилэтиленового интермедиата. Внедрение Sc<sup>+</sup> по связи C—H ведет к образованию продуктов дегидрирования, которые, по предположению авторов, представляют собой металлоциклобутановые производные а не комплексносвязанные олефины и диены, как в случае других ионов.

Газофазные реакции ионов Fe<sup>+</sup>, Co<sup>+</sup>, Ni<sup>+</sup>, Cr<sup>+</sup>, Ti<sup>+</sup> с алканами были изучены и в работах [29, 30]. Ионы металлов получали при действии электронного удара на соответствующие карбонилы (ионы Fe<sup>+</sup>, Co<sup>+</sup>, Ni<sup>+</sup>, Cr<sup>+</sup>) или хлорид (ионы Ti<sup>+</sup>). Исследуя реакции ионов Fe<sup>+</sup>, Co<sup>+</sup>, Ni<sup>+</sup>, Cr<sup>+</sup> с пердейтеробутанами нормального и *изо*-строения, авторы пришли к выводу, что состав продуктов реакции зависит от природы металла и алкана. В табл. 2 приведены относительные константы скорости реакции M<sup>+</sup> с бутанами на начальной стадии. Как показано в табл. 2 на ионах Cr<sup>+</sup> около 60% актов реакции протекает путем внедрения металла по связи C—D с последующим образованием олефина и диена, которые связываются в комплекс с ионом Cr<sup>+</sup>, и около 40% — путем внедрения по связи C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub> бутана с последующим образованием этилена. Внедрение по связям C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub> не наблюдается. Доля реакций внедрения по связи C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub> *n*-бутана резко возрастает в случае Fe<sup>+</sup> и Co<sup>+</sup>, соответственно падает скорость внедрения по связям C—H. Образование небольших количеств комплексов пропилена с Fe<sup>+</sup> и Co<sup>+</sup> указывает на частичное протекание реакции и по связям C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub> (C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub>). Для изобутана определяю-

щей является реакция внедрения  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Co}^+$  и  $\text{Ni}^+$  по связи  $\text{C}—\text{C}$ ; распад металлоорганического интермедиата приводит к образованию комплекса пропилена. Доля реакций внедрения по  $\text{C}—\text{H}$ -связи, приводящая к изобутиленовому комплексу, сравнительно невелика.

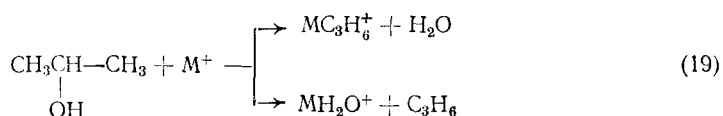
При реакции ионов  $\text{Ti}^+$  с *n*-бутаном [29], а также алкенами  $\text{C}_4—\text{C}_7$  [38] происходит только внедрение по связи  $\text{C}—\text{H}$  с последующим  $\beta$ -распадом металлоорганического соединения и образованием олефина и водорода.

## V. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ДРУГИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ К ИОНАМ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

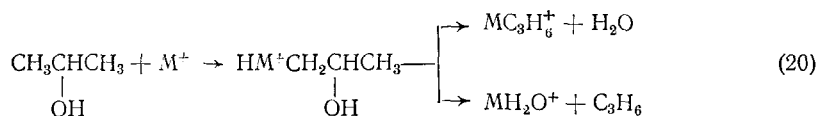
В заключение коротко остановимся на реакциях ионов металлов с производными углеводородов, содержащими различные функциональные группы.

Газофазные реакции ионов переходных металлов с галоидными алкилами и арилами изучены на примере взаимодействия ионов  $\text{Fe}^+$  и  $\text{Co}^+$  с  $\text{CH}_3\text{I}$  [43],  $\text{CH}_3\text{Br}$  [43],  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  [44], *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$  [45],  $\text{Ni}^+$  с  $\text{CH}_3\text{I}$  [44, 45] и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  [44, 45], а также  $\text{Cr}^+$  с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  [44] и  $\text{Fe}^+$  с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  [47]. Указанные ионы получали действием электронного удара на карбонилы соответствующих металлов. Исследованы газофазные реакции  $\text{Ti}^+$ , полученного с помощью лазерного излучения, с  $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$  [46]. Во всех случаях наблюдали образование продуктов окислительного присоединения по связи  $\text{C}—\text{Hal}$ . Аналогичным образом, как хорошо известно,  $\text{RHal}$  присоединяются к активным нульвалентным металлам в растворе. Примерами могут служить присоединение алкенилгалогенидов к  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , приводящее к образованию  $\pi$ -аллильных производных [63], и присоединение галогеналкилов к  $\text{Co}(0)$  и другим нульвалентным металлам [64, 65].

Изучены газофазные реакции ионов  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Co}^+$ ,  $\text{Ni}^+$ , возникающих при действии электронного удара на карбонилы соответствующих металлов, с метиловым, этиловым и изопропиловым спиртами [44, 45]. Указанные ионы вызывают образование в основном продуктов окислительного присоединения по связи  $\text{C}—\text{OH}$  с последующей дегидратацией спиртов. В продуктах реакции ионов  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Co}^+$ ,  $\text{Ni}^+$  с этиловым спиртом были найдены преимущественно ионы  $\text{MC}_2\text{H}_5^+$ , а с изопропиловым спиртом — ионы  $\text{MC}_3\text{H}_8^+$  и  $\text{MH}_2\text{O}^+$  примерно в равных количествах:



В данном случае реакция протекает по классическому пути  $\beta$ -распада металлоорганических соединений. Следует отметить, что аналогичные продукты разложения могут возникать и при внедрении  $\text{M}^+$  по связи  $\text{C}—\text{H}$ , например:

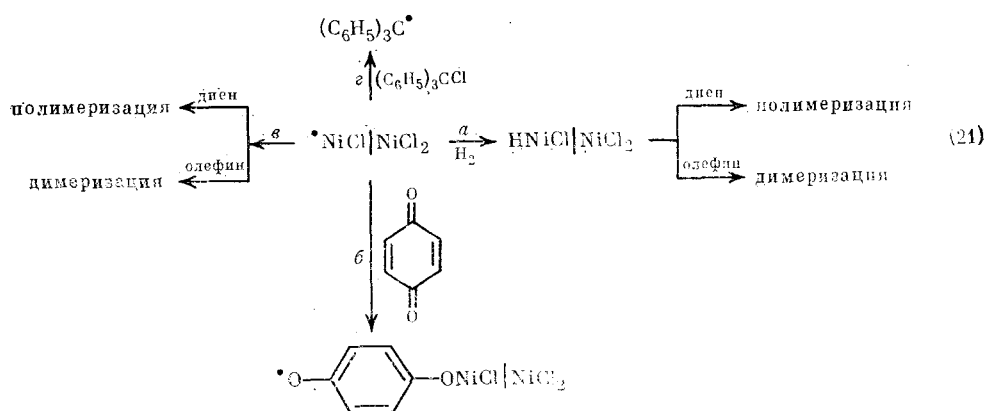


Проведено исследование газофазных реакций ионов  $\text{Fe}^+$  и  $\text{Co}^+$  с уксусным альдегидом, ацетоном, метилэтилкетон, метилизопропилкетон [49, 50]. Изучены реакции ионов  $\text{Fe}^+$  с рядом других кетонов — простых, смешанных, ненасыщенных, циклических, а также с пропионовым и масляным альдегидами [49]. Для ионов  $\text{Co}^+$  изучена реакция с муравьиным альдегидом [50]. Ионы  $\text{Fe}^+$  получали под действием лазерного излучения [49], а ионы  $\text{Co}^+$  — методом термической ионизации [50]. Реакции с участием ионов  $\text{Co}^+$  изучали при низкой кинетической энергии ионов. Состав продуктов реакций с альдегидами и кетонами зависит от

природы карбонильного соединения. Так, ацетон, муравьиный и уксусный альдегиды образуют только ионы  $M(CO)^+$  — продукты окислительного присоединения по связям  $C-C=O$  или  $H-C=O$ . В реакциях с участием кетонов и альдегидов с более длинной алкильной цепью увеличивается доля продуктов окислительного присоединения по связи  $C-H$ , а кетонов, имеющих заместители у  $\alpha$ -углеродного атома, и циклических кетонов — доля продуктов окислительного присоединения по связи  $C-S$ .

В работе [49] исследованы газофазные реакции ионов  $Fe^+$ , полученных под действием лазерного излучения, с простыми эфирами — диметиловым, диэтиловым, диизопропиловым, двумя смешанными — метилбутиловым и метилизопропиловым, а также с циклическим эфиром — тетрагидрофураном. Состав продуктов реакции зависит от природы эфира. Так, диметиловый эфир образует только ионы  $FeC_2H_5O^+$  и соответственно  $CH_4$  (внедрение по связи  $C-O$ ). Реакция окислительного присоединения по связи  $C-O$  преобладает и в случае диэтилового и диизопропилового эфиров, а также метилизобутилового эфира. Для метилбутилового эфира основной является реакция дегидрирования, приводящая к образованию  $FeC_5H_{10}O^+$  и соответственно  $H_2$ .

Выше уже отмечалось, что ионы металлов, попадающие в газовую фазу под влиянием лазерного и особенно электронного облучения, значительно более реакционноспособны, чем ионы тех же металлов на поверхности катализаторов, и на них даже при комнатной температуре углеводороды претерпевают более глубокие превращения, чем в гетерогенном катализе при не слишком высоких температурах. Следует отметить, что субгалогениды металлов, получающиеся при прогреве солей при температурах  $200-300^\circ$  в глубоком вакууме и остающиеся в матрице галогенидов, в определенной степени являются аналогами ионов металлов. Известно, что они являются катализаторами избирательного действия в реакциях с олефинами при обычных температурах. В работах [66, 67] было показано, что небольшие количества частиц  $NiCl$ , обнаруживаемые методом ЭПР в матрице  $NiCl_2$ , проявляют каталитическую активность в реакциях полимеризации диенов и димеризации этилена при низких температурах.



Реакции в направлениях  $a$  и  $b$  приводят к полимеризации диенов и олигомеризации олефинов, а в направлениях  $g$  и  $б$  система теряет активность и появляются соответственно трифенилметильные и семихиноидные радикалы. Аналогичные субгалогениды, обладающие каталитическим действием в указанных реакциях, возникают при использовании галогенидов других металлов [66]. Можно также отметить, что некоторые окислы металлов, прогретые в глубоком вакууме при  $400-500^\circ$  в течение длительного времени, приобретают способность катализировать дейтерообмен в углеводородах при невысоких температурах [68]. Возможно, в указанных условиях в матрице катализатора могут возникать такие же дефекты, обусловленные образованием небольшого числа атомов металлов в

более восстановленном состоянии, которые способны участвовать в окислительном присоединении углеводов и дейтерия.

Атомы металлов, образующиеся при испарении в глубоком вакууме с последующей их конденсацией в матрицу углеводорода [11], по характеру действия на углеводороды приближаются к гетерогенным металлическим катализаторам, хотя и в этом случае изолированные атомы, естественно, более реакционноспособны, чем атомы на поверхности. Как хорошо известно, в последнем случае активные центры располагаются на гранях кристаллов или в дислокациях, в которых атом металла сохраняет достаточное количество координационных вакансий и способен переходить в окисленное состояние после присоединения углеводорода с образованием металлорганического интермедиата.

\* \* \*

Из приведенных данных следует, что на изолированном атоме металла при низких температурах углеводороды претерпевают превращения, аналогичные их превращениям в гетерогенном катализе при более высоких температурах. Промежуточными продуктами реакций во всех случаях являются металлорганические соединения переходных металлов, пути распада которых хорошо изучены в области температур 20—100°. Сложные превращения углеводов (гидрирование, дегидрирование, скелетная изомеризация, гидрогенолиз, дейтерообмен) могут протекать не только на ансамбле атомов металла, но и на отдельном атоме через стадии образования металлорганических интермедиатов, возникающих в результате присоединения атома металла по связям C—H, C—C и C—O. Приведенные в обзоре экспериментальные данные представляют поэтому особый интерес для понимания химической природы элементарных актов в гетерогенном катализе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Долгоплоск Б. А. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 807.
2. Долгоплоск Б. А. Успехи химии, 1983, т. 52, с. 1086.
3. Долгоплоск Б. А., Орешкин И. А., Тинякова Е. И. Кинетика и катализ, 1984, т. 25, с. 306.
4. Долгоплоск Б. А., Маковецкий К. Л., Коршак Ю. В., Орешкин И. А., Тинякова Е. И., Яковлев В. А. Высокомолек. соединения, 1977, т. 19 А, с. 2464.
5. Долгоплоск Б. А., Орешкин И. А., Тинякова Е. И., Яковлев В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 1134.
6. Davidson P. J., Lappert M. F., Pearce R. Chem. Revs., 1976, v. 76, p. 219.
7. Schrock R. R., Parshall G. M. Ibid., 1976, v. 76, p. 243.
8. Ivin K. J. Olefin Metathesis. N. Y.—L.: Acad. Press, 1983. 399 p.
9. Green L. H. Pure and Appl. Chem., 1978, v. 50, p. 27.
10. Fahey D. R., Maham J. E. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 4499.
11. Remick R. J., Asunta T. A., Skell P. S. Ibid., 1979, v. 101, p. 1320.
12. Davis S. C., Klabunde K. J. Ibid., 1978, v. 100, p. 5973.
13. Davis S. C., Severson S. J., Klabunde K. J. Ibid., 1981, v. 103, p. 3024.
14. Evans W. J., Coleson K. M., Engerer S. C. Inorg. Chem., 1981, v. 20, p. 4320.
15. Evans W. J., Engerer S. C., Coleson K. M. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 6672.
16. Завадовская Э. Н., Шараев О. К., Борисов Г. К., Ямольский Ю. П., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1985, т. 284, с. 143.
17. Ozin G. A., McIntosh D. F., Mitchell S. A. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 1574.
18. Barrett P. H., Pasternak M., Pearson R. G. Ibid., 1979, v. 101, p. 222.
19. Billups W. E., Konarski M. M., Hauge R. H., Margrave J. L. Ibid., 1980, v. 102, p. 7393.
20. Kafafi Z. H., Hauge R. H., Fredin L., Billups W. E., Margrave J. L. Chem. Commun., 1983, v. 21, p. 1230.
21. Power W. J., Ozin G. A. In: Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry/ Ed. by Emeleus H. J., Sharpe A. G. N. Y.—L.: Acad. Press, 1980, v. 23, p. 79.
22. Sharpless K. B., Umbreit M. A., Nieh M. T., Flood T. C. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 6538.
23. Fujiwara Y., Ishikawa R., Akiyama F., Furanishi S. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 2477.
24. Petit M., Mortreux A., Petit F. Chem. Commun., 1984, v. 341.
25. Ledon H., Tkatchenko I., Young D. Tetrahedron Letters, 1979, p. 173.
26. Byrd G. D., Freiser B. S. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 5944.
27. Byrd G. D., Burnier R. C., Freiser B. S. Ibid., 1982, v. 104, p. 3565.
28. Jacobson D. B., Freiser B. S. Ibid., 1983, v. 105, p. 5197.
29. Allison J., Freas R. B., Ridge D. P. Ibid., 1979, v. 101, p. 1332.

30. Freus R. B., Ridge D. P. Ibid., 1980, v. 102, p. 7129.
31. Larsen B. S., Ridge D. P. Ibid., 1984, v. 106, p. 1912.
32. Armentrout P. B., Beauchamp J. L. Ibid., 1981, v. 103, p. 784.
33. Halle L. F., Armentrout P. B., Beauchamp J. L. Organometal. 1982, v. 1, p. 963.
34. Halle L. F., Houriet R., Kappes M. M., Staley R. H., Beauchamp J. L. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 6293.
35. Houriet R., Halle L. F., Beauchamp J. L. Organometal., 1983, v. 2, p. 1818.
36. Tolbert M. A., Beauchamp J. L. J. Amer. Chem. Soc., 1984, v. 106, p. 8117.
37. Jacobson D. B., Freiser B. S. Ibid., 1983, v. 105, p. 7484.
38. Allison J., Ridge D. P. Ibid., 1977, v. 99, p. 35.
39. Peake D. A., Gross M. L., Ridge D. P. Ibid., 1984, v. 106, p. 4307.
40. Armentrout P. B., Halle L. F., Beauchamp J. L. Ibid. 1981, v. 103, p. 6624.
41. Jacobson D. B., Freiser B. S. Ibid., 1983, v. 105, p. 7492.
42. Armentrout P. B., Beauchamp J. L. Ibid., 1981, v. 103, p. 6628.
43. Allison J., Ridge D. P. J. Organometal. Chem., 1975, v. 99, p. C11.
44. Allison J., Ridge D. P. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 7445.
45. Allison J., Ridge D. P. Ibid., 1979, v. 101, p. 4998.
46. Uppal J. S., Staley R. H. Ibid., 1980, v. 102, p. 4144.
47. Dietz T. G., Chatellier D. S., Ridge D. P. Ibid., 1978, v. 100, p. 4905.
48. Allison J., Ridge D. P. Ibid., 1978, v. 100, p. 163.
49. Burnier R. C., Byrd G. D., Freiser B. S. Ibid., 1981, v. 103, p. 4360.
50. Halle L. F., Crowe W. E., Armentrout P. B., Beauchamp J. L. Organometal., 1984, v. 3, p. 1694.
51. Radecki B. D., Allison J. J. Amer. Chem. Soc., 1984, v. 106, p. 946.
52. Rabinec S. J., Allison J. Ibid., 1984, v. 106, p. 7718.
53. Cassady C. J., Freiser B. S., McElvany S. W., Allison J. Ibid., 1984, v. 106, p. 6125.
54. Паал Э., Тетени П. Докл. АН СССР, 1971, т. 201, с. 868.
55. Paál Z., Tetenyi P. J. Catal., 1973, v. 30, p. 350.
56. Кропачев В. А., Долгоплоск Б. А., Геллер Н. М., Зеленина М. Н. Изв. АН СССР. ОХН, 1960, с. 1044.
57. Carlin T. J., Sallans L., Cassady C. J., Jacobson D. B., Freiser B. S. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 6320.
58. Jacobson D. B., Freiser B. S. Ibid. 1983, v. 105, p. 3891.
59. Jacobson D. B., Freiser B. S. Ibid., 1984, v. 106, p. 3900.
60. Jacobson D. B., Freiser B. S. Ibid., 1985, v. 107, p. 4373.
61. Jacobson D. B., Freiser B. S. Ibid., 1985, v. 107, p. 2605.
62. Halle L. F., Klein F. S., Beauchamp J. L. Ibid., 1984, v. 106, p. 2543.
63. Fischer E. O., Burger G. Ztschr. Naturforsch., 1961, B. 16b, S. 77.
64. Kharash M. S., Urry W. H. J. Org. Chem., 1948, v. 13, p. 101.
65. Кершенбаум И. Л., Маковецкий К. Л., Долгоплоск Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 1170.
66. Островская И. Я., Маковецкий К. Л., Карпачева Г. П., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1971, т. 197, с. 1344.
67. Фельдблюм В. Ш., Баранова Т. И., Свитыч Р. Б., Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И., Маковецкий К. Л. Журн. орган. химии, 1972, т. 8, с. 650.
68. Одзак А. Изотопные исследования гетерогенного катализа/Под ред. Борескова Г. К. М.: Атомиздат, 1979, с. 55.

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