

УДК 541.124

**РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О МЕХАНИЗМЕ  
СИНТЕЗА ФИШЕРА — ТРОПША**

*Сливинский Е. В., Войцеховский Ю. П.*

Кратко рассмотрены основные этапы развития представлений о механизме синтеза Фишера — Тропша и его модификаций и обобщены имеющиеся литературные данные о нем. Центральное место отведено анализу современных представлений о механизме взаимодействия CO и H<sub>2</sub> на базе последних достижений в области металлокомплексного катализа. Возможность существования постулируемых интермедиатов и протекания предполагаемых элементарных актов показана на примере модельных металлоорганических систем.

Библиография — 197 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |     |
|--|-----|
| I. Введение . . . . .  | 94  |
| II. Карбидный механизм . . . . .   | 95  |
| III. Конденсационный механизм . . . . .  | 97  |
| IV. Механизм, основанный на внедрении CO . . . . .                                     | 98  |
| V. Другие механизмы . . . . .  | 102 |
| VI. Механизм синтеза Фишера — Тропша с позиций металлоорганического катализа . . . . . | 106 |

**I. ВВЕДЕНИЕ**

В начале XX в. Сабатье [1], а затем Фишер и Тропш [2, 3] впервые осуществили катализический синтез органических соединений из CO и H<sub>2</sub>. За последующие десятилетия помимо синтеза метана [1] и углеводородов преимущественно нормального строения [2, 3] на основе синтез-газа (смесь CO и H<sub>2</sub>) были осуществлены синтезы других органических соединений, включая метанол [4], низшие алканы [5], полиметилены [6], изоалканы [7], олефины [8], высшие спирты [9], кислоты [10, 11] и полиолы [12]. За исключением некоторых соединений, таких как ацетилен и формальдегид, термодинамических ограничений на получение широкого ряда органических продуктов этим способом нет [13].

В настоящее время синтезом Фишера — Тропша называют совокупность реакций прямого превращения CO + H<sub>2</sub> в смесь алифатических углеводородов и кислородсодержащих соединений с числом углеродных атомов в молекуле от двух и выше. Типичными катализаторами этих реакций являются Ni, Co, Fe и Ru [14, 15]. На Fe-катализаторах в определенных условиях, преимущественными продуктами превращения синтез-газа являются кислородсодержащие соединения, а на Co-катализаторах — углеводороды. Никелевые — известны как катализаторы селективного синтеза метана [15], хотя недавно появилось сообщение [16], что соосажденные Ni—Ti—Mg-катализаторы, промотированные Na и Cu, эффективны при получении высших жирных спиртов. Отличительной чертой рутениевого катализатора является его способность образовывать из CO и H<sub>2</sub> высокомолекулярные полиметилены. Другие металлы восьмой группы — Ir, Pd, Pt, Os, Rh — обладают незначительной активностью в синтезе Фишера — Тропша (ФТ).

Следствием возросшего интереса к синтезу ФТ после нефтяного эмбарго 1973 г. явилось резкое увеличение количества публикаций по этому вопросу. В их числе необходимо отметить монографии [14, 17, 18] и обзоры [15, 19—31].

Однако последний полный обзор, посвященный непосредственно механизму синтеза ФТ, в отечественной периодической литературе относится к 1967 г. [32], хотя в ряде работ советских авторов эта тема кратко обсуждалась [33—37].

## II. КАРБИДНЫЙ МЕХАНИЗМ

Первый вариант карбидного механизма был предложен Фишером и Тропшем. Они предполагали, что этот механизм включает образование карбидов металлов и их гидрирование до бескислородных интермедиатов (например, метиленовых частиц), полимеризация которых приводит к получению набора наблюдаемых продуктов [2, 3, 38]. В развитие этих взглядов была предложена более детальная схема, подкрепленная некоторыми кинетическими исследованиями [39, 40].

После многих лет забвения в последние 8—10 лет интерес к этой гипотезе в значительной мере возродился. Более того, в настоящее время она рассматривается как одна из основных.

Своим возрождением «шекарбидная» теория обязана работам Вентерсека с сотр. [41] и Араки и Понеца [42]. Изящная работа Гудмана с сотр. [43] с использованием дважды меченого CO также подтверждает наличие стадии диссоциации оксида углерода в синтезе ФТ. Методом масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) установлено образование на поверхности Ni (111) [44] следующих частиц в качестве промежуточных соединений:  $\text{C}^+$ ,  $\text{CH}^+$ ,  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{CD}^+$ ,  $\text{CD}_2^+$ ,  $\text{CD}_3^+$ ,  $\text{NiCO}^+$ ,  $\text{NiOH}^+$ ,  $\text{NiCH}_2^+$ ,  $\text{NiCH}_3^+$ ,  $\text{NiCH}^+$ ,  $\text{NiC}^+$ . Показано, что поверхностные бескислородные интермедиаты вида  $\text{CH}_x$  ( $x=0 \div 3$ ), образующиеся через стадию диссоциации CO, являются промежуточными соединениями в синтезе ФТ на нанесенных на  $\text{SiO}_2$ , Ni-, Co- и Ru-катализаторах [45]. В цитируемой работе Ni-, Co- и Ru-катализаторы подвергали предварительной карбидизации с помощью  $^{13}\text{CO}$ . Последующее взаимодействие  $^{12}\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  на их поверхности приводило к образованию метана  $^{13}\text{CH}_4$  и ряда нормальных алканов, содержащих несколько атомов  $^{13}\text{C}$  в одной молекуле, т. е. карбидный углерод участвует в образовании углеводородов.

Возможность быстрой диссоциативной адсорбции CO на типичных металлических катализаторах синтеза Фишера—Тропша и наличие этой стадии, как начальной в механизме этого синтеза, подтверждается рядом экспериментальных данных и имеет большую группу сторонников [46—53].

Существенное подтверждение карбидной гипотезы было получено в работах [54, 55]. При разложении диазометана в присутствии водорода над типичными катализаторами синтеза ФТ (Ru, Co, Fe) образовывалась смесь преимущественно линейных алканов и алканов, причем распределение продуктов подчинялось уравнению Шульца—Флори и было типичным для синтезов из CO и  $\text{H}_2$ . Для практических целей это уравнение удобно представить в логарифмической форме:

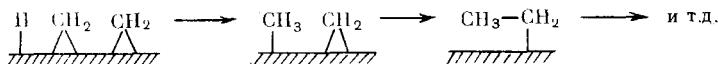
$$\lg(m_P/P) = \lg(\ln^2 \alpha) + (\lg \alpha) P,$$

где  $P$  — число атомов C в молекуле продукта;  $m_P$  — массовая доля углеводорода (или кислородсодержащего соединения) с числом атомов углерода  $P$ , в суммарном продукте;  $\alpha$  — вероятность роста цепи, определяется как  $\alpha = r_p / (r_p + \Sigma r_{tr})$ , где  $r_p$ ,  $r_{tr}$  — скорости роста и переноса цепи соответственно. Если молекулярно-массовое распределение подчиняется этому уравнению, то график  $\lg(m_P/P)$  как функция  $P$  должен представлять собой прямую линию. Кроме того, в этом уравнении имеется «внутренний контроль», поскольку  $\alpha$  определяется как наклоном ( $\lg \alpha$ ), так и пересечением прямой с ординатой ( $\lg(\ln^2 \alpha)$ ); причем оба полученных значения должны совпадать.

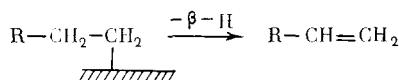
Над Co и Fe из смесей  $\text{CH}_2\text{N}_2 + \text{H}_2$  и  $\text{CO} + \text{H}_2$  были получены углеводороды  $\text{C}_1 \text{—} \text{C}_{18}$ , селективность образования которых в обоих случаях примерно одинаково зависела от условий проведения реакции. Так, уве-

личение парциального давления  $H_2$  приводило к возрастанию соотношения алкан:алкен и уменьшению среднего молекулярного веса. Над  $Ru$  в обоих случаях образовывались высокомолекулярные полиметилены, что типично для таких катализаторов [6]. В то же время при разложении диазометана в присутствии  $H_2$  над  $Ni$  и  $Pd$  были получены не только метан, но и высшие углеводороды, хотя, как известно  $Ni$  — типичный катализатор метанования. Однако при давлении 68 атм распределение продуктов синтеза из  $CO$  и  $H_2$  на этом катализаторе оказалось близким к распределению, достигавшемуся в опытах при обработке никелевого катализатора после разложения над ним диазометана водородом при 1 атм. При разложении смеси  $CH_2N_2 + H_2$  над  $Cu$  в продуктах реакции были обнаружены лишь метан и этилен.

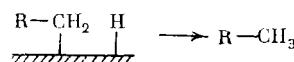
Газофазное разложение собственно диазометана над металлическими катализаторами в применявшимся условиях при 200°С во всех случаях приводило к образованию единственного продукта — этилена. Отсюда следует, что в отсутствие  $H_2$  образующиеся метиленовые интермедиаты подвергаются только димеризации с последующей десорбцией этилена как конечного продукта; олигомеризации интермедиатов не наблюдали. Авторы [54, 55], основываясь на аналогии в распределении продуктов превращения смесей  $CO + H_2$ , с одной стороны, и  $H_2 + CH_2N_2$ , с другой, пришли к выводу о совпадении механизмов обоих процессов и о возможности полимеризации метиленовых интермедиатов, причем полимеризация инициируется наличием  $M-H$ -связи на поверхности катализатора. Хотя авторы [54, 55] не исследуют возможные пути возникновения  $CH_2$ -фрагментов на поверхности катализатора, ранее уже отмечалось, что  $CH_x$ -фрагменты на типичных катализаторах синтеза Фишера—Тропша могут образовываться в результате гидрирования карбидов, возникающих на поверхности при диссоциативной адсорбции  $CO$ . По их мнению приведенные данные подтверждают карбидную гипотезу [23, 38] и позволяют обосновать следующую схему механизма, предложенную первоначально в работе [45]:



Обрыв цепи происходит либо в результате элиминирования  $\beta$ -водородных атомов с образованием  $\alpha$ -олефинов,



либо вследствие восстановления связи  $M-C$  с образованием алканов.



Отметим, что в цитированных работах [54, 55] доказана лишь одна особенность карбидного механизма — способность метиленовых интермедиатов при полимеризации образовывать углеводороды, но остался нерешенным вопрос о путях возникновения этих интермедиатов в условиях реального синтеза из CO и H<sub>2</sub> при отсутствии диазометана.

Касаясь вопроса о происхождении фрагментов  $\text{CH}_2$  на поверхности катализатора, отметим, что они могут образовываться как из карбида металла (в результате взаимодействия водорода с интермедиатом  $M-C$ , возникающим при диссоциативной адсорбции  $\text{CO}$ ), так и путем ступенчатого гидрирования недиссоциативно хемосорбированного  $\text{CO}$ . Именно ответ на этот вопрос определяет, реализуется ли карбидный механизм в той или иной конкретной катализитической системе.

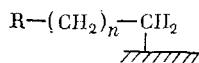
Поскольку лишь в карбидной гипотезе механизма синтеза ФТ предполагается участие  $\text{CH}_2$ -интермедиатов как в стадии зарождения цепи,

так и в стадиях роста, то приведенные в [54] экспериментальные результаты по влиянию на распределение продуктов в синтезе из  $^{13}\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  на кобальтовом катализаторе дополнительных  $^{12}\text{CH}_2$ -групп, полученных предварительным разложением диазометана, соответствуют только карбидной гипотезе механизма. Кроме того, в экспериментах на Со-катализаторе с использованием смеси  $^{13}\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и  $^{12}\text{CH}_2\text{N}_2$  распределение  $^{13}\text{C}$  и  $^{12}\text{C}$  в образующемся пропане отвечает лишь карбидному механизму.

Аналогичные выводы были сделаны также в работе [56], где  $\text{CH}_x\text{Cl}_{4-x}$  ( $x=1 \div 3$ ) был использован в качестве источника поверхностных интермедиатов  $\text{CH}_x$ .

Однако возможность образования при диссоциативной адсорбции CO различных форм углерода [57—60] весьма усложняет вопрос о механизме формирования метиленовых интермедиатов на поверхности катализаторов.

Карбидная гипотеза предусматривает, что в стадии роста цепи на поверхности существуют в качестве интермедиатов различные алкильные фрагменты типа

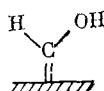


Использование оригинальной методики так называемых «химических ловушек» (пиридин, циклогексен) [61—63] позволило показать, что алкильные интермедиаты являются предшественниками получаемых углеводородов.

Таким образом, совокупность имеющихся в настоящее время экспериментальных данных, позволяет рассматривать связанные с поверхностью метиновые, метиленовые, метильные и R-алкильные интермедиаты как возможные промежуточные соединения синтеза ФТ. Карбидная гипотеза механизма удовлетворительно объясняет образование различных углеводородов. Появление же кислородсодержащих продуктов, а они, как известно, в определенных условиях могут преобладать в суммарном продукте, необъяснимо в рамках этой схемы. Объяснение наличия кислородсодержащих соединений в продуктах реакции существованием в карбидном механизме стадий обрыва за счет внедрения CO по связи M—C(Alk) [25, 64] представляется мало убедительным, так как этот путь обрыва цепи не позволяет объяснить всего многообразия образующихся кислородсодержащих продуктов реакции.

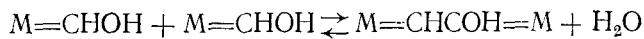
### III. КОНДЕНСАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ

В 50-х годах Сторч с сотр. [65] и независимо от него Эйдус [32] высказали предположение об образовании на поверхности металла из адсорбированного CO и хемосорбированного в атомарной форме водорода гидроксиметиленовых групп и возникновении связи C—C в результате конденсации с отщеплением воды. В качестве подтверждения этой гипотезы приводят следующие аргументы: 1) экспериментально установленный факт образования адсорбированного комплекса со стехиометрией  $\text{CH}_2\text{O}$  [66—68]; 2) то обстоятельство, что количество CO и  $\text{H}_2$ , адсорбированных из смеси, превышает суммарное количество этих веществ, адсорбированных порозы; 3) обнаружение соединений состава  $\text{CH}_2\text{O}$  и других кислородсодержащих интермедиатов [69] методом масс-спектроскопии в газовой фазе; 4) идентификация кислородсодержащих соединений на поверхности железных катализаторов [70]; 5) основанные на квантовохимических расчетах доказательства стабильности хемосорбированных комплексов типа [71].



Однако в работах [37, 72, 73] было убедительно показано, что возможный вклад процессов конденсации как метиленовых, так и гидроксикарбеновых интермедиатов, по крайней мере на железных катализаторах, крайне незначителен.

К настоящему времени конденсационная схема механизма роста цепи не получила широкого признания. Несмотря на крупные достижения металлоорганической химии протекание реакции конденсации типа [22]

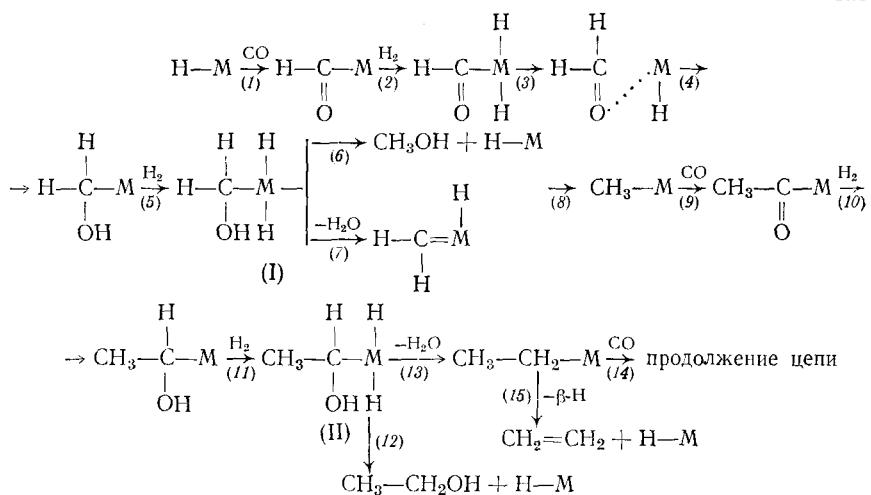


не установлено. Однако образование кислородсодержащих интермедиатов в синтезе ФТ, которое в настоящее время является предметом активного обсуждения, легло в основу альтернативных конденсационному схем механизма.

#### IV. МЕХАНИЗМ, ОСНОВАННЫЙ НА ВНЕДРЕНИИ СО

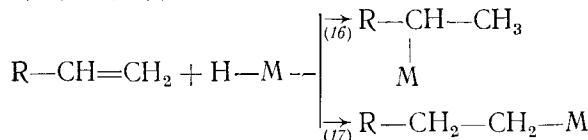
Механизмы синтеза ФТ, согласно которым рост цепи осуществляется в результате внедрения активированного СО по связи  $M-C$ , были предложены в работах [74, 75] и, позднее в [76]. Авторы [74] предусматривают образование в качестве интермедиатов двухцентровых промежуточных соединений, тогда как в [76] предполагается возможность протекания всего цикла превращений на моноядерном активном центре. Ниже приведена наиболее часто обсуждаемая в последнее время схема механизма, предложенная в работе [76] (схема 1).

Схема 1



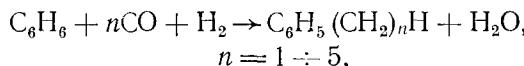
На первой стадии СО внедряется по связи  $M-H$  поверхностного гидрида и образует первичный формильный комплекс. Затем следуют стадии окислительного присоединения  $H_2$  (2) и восстановительного элиминирования формильного лиганда (3), приводящие к образованию формальдегида и металлгидрида. Формальдегид, однако, не покидает координационную сферу металла и остается связанным с активным центром через группу СО. Взаимодействие металлгидрида с альдегидом (стадия (4)) с последующим окислительным присоединением водорода (стадия (5)) приводит к появлению интермедиата (I). Это промежуточное соединение может превращаться по двум направлениям: либо в результате восстановительного элиминирования (стадия (6)), приводящего к образованию метанола и переносчика кинетической цепи металлгидрида, либо в результате отщепления воды (стадия (7)), с образованием карбенового интермедиата, который после перегруппировки (стадия (8)) переходит в  $\sigma$ -связанный метильный комплекс. Следующая молекула СО координируется на активном центре и внедряется по связи  $M-\text{CH}_3$  (стадия (9)), что приводит к ацильному промежуточному соединению. Стадия (10) соответствует сумме стадий (2)–(4), но отличается тем, что

углеводородная цепочка становится длиннее на один атом С. Окислильное присоединение водорода (стадия (11)) приводит к образованию интермедиата (II), который в результате реакций типа (6), (7) и (8) превращается либо в этанол и металлгидрид (стадия (12)), либо в металлалкил (стадия (13)). Металлалкил либо подвергается внедрению следующей молекулы СО (14) и тогда продолжает растущую цепь, либо после  $\beta$ -Н-элиминирования (обрыв цепи (15)) дает конечный продукт —  $\alpha$ -олефин (на этой стадии — этилен). Металлгидрид, по мнению авторов, отвечает за протекание вторичных реакций гидрирования и изомеризации (реакции (16) и (17)):



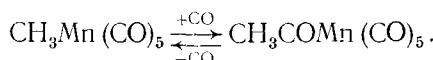
Поскольку  $\alpha$ -олефены являются первичными продуктами синтеза, становится понятным преобладание среди изомерных продуктов метилзамещенных структур.

Основным доводом в пользу такого механизма служит аналогия его с металлокомплексным катализом [77—83]. Так, в качестве одного из решающих доказательств рассматривают образование алкилбензолов в присутствии катализической системы  $\text{W}(\text{CO})_6 \cdot \text{AlCl}_3$  [78]:



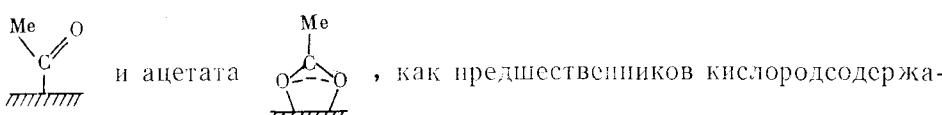
причем распределение алкилбензолов подчиняется соотношению Шульца—Флори. Однако в работе [84] было показано, что боковая цепь в алкилбензолах образуется при участии атомов углерода бензольного кольца: при использовании меченного по углероду бензола, были получены алкилбензолы с меченным углеродом в боковой цепи.

Тем не менее миграционное внедрение СО по связи М—С — хорошо известная реакция в химии карбонильных комплексов [85]. Фактически при этом происходит миграция алкильной группы к координированному на металле карбонильному лиганду, что было показано на примере реакции [86, 87]:



Имеются веские доказательства того, что рост цепи в синтезе ФТ осуществляется в результате внедрения СО по связи М—С [88, 89]. При взаимодействии СО,  $\text{H}_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$  на плавленом железном катализаторе были получены ароматические спирты с длиной боковой цепи  $\text{C}_3\text{—C}_8$ , распределение которых подчиняется статистике Шульца—Флори. Введение фенилацетиlena позволило осуществить синтез ароматических спиртов при температурах 110—130°C, когда собственно превращение СО и  $\text{H}_2$  не наблюдается, и, следовательно, образование связей С—С может осуществляться только путем включения СО в цепь без его предварительного взаимодействия с  $\text{H}_2$  и без диссоциации (механизмы реакций  $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{алкин}$  будут рассмотрены ниже).

В работах [90, 91] были предприняты попытки обнаружения на поверхности работающего катализатора постулируемых в изложенном механизме структур. Убедительные доказательства существования ацила



и ацильного типа на поверхности  $\text{Fe/SiO}_2$  пытались так-

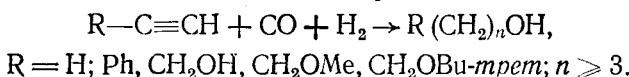
же, используя в качестве химической ловушки диэтиламин. Реакция между ацильным углеродом предполагаемого кислородсодержащего интермедиата и диэтиламином в присутствии водорода должна была привести к образованию или N,N-диэтиламидов или N-алкилдиэтиламинов. В эксперименте среди продуктов реакции были найдены N,N-диэтилформамид, N,N-диэтилацетамид и N-алкилдиэтиламины C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>. Однако это не является однозначным доказательством наличия на поверхности работающего катализатора кислородсодержащих интермедиатов, поскольку указанные выше продукты могли образоваться и другими путями.

Отметим также работы [80—83], где проанализированы последние экспериментальные данные, подтверждающие карбидную гипотезу механизма. Показано, что данные [45, 54, 55], которые интерпретировали в рамках карбидной теории, тем не менее не являются однозначным доказательством отсутствия стадии внедрения CO как стадии продолжения роста цепи, и они полностью соответствуют схеме, предложенной в работе [76].

Близкого взгляда на механизм синтеза ФТ придерживаются авторы [37], которые рассматривают синтез соединений из CO и H<sub>2</sub> как гетерогенно-катализитическую цепную реакцию, инициируемую в результате взаимодействия CO и H<sub>2</sub> образующимся кислородсодержащим интермедиатом (акт зарождения цепи). Продолжение цепи осуществляется в результате последовательного присоединения к такому оксиметиленовому комплексу или его гомологам CO и H<sub>2</sub> без их предварительного взаимодействия между собой. В процессе роста цепи происходит промежуточная дегидратация и удлинение комплекса на одну CH<sub>2</sub>-группу с перемещением активного центра в конец растущей цепи.

На базе CO и H<sub>2</sub> были осуществлены синтезы алифатических [92, 93] и ароматических спиртов [89, 94],  $\alpha,\omega$ -диолов или их моноэфиров [95] с использованием в качестве третьего компонента соответственно ацетилена, фенилацетилены, пропаргилового спирта и его эфиров.

Таким образом, была установлена возможность осуществления обширного ряда синтезов на базе CO и H<sub>2</sub> посредством инициированной гидроконденсации CO. Этот способ позволяет, используя соответствующий реагент-инициатор (меняя радикал R в терминальном алкине R—C≡H), получать соединения самых различных классов:



Общим для всех этих соединений является наличие в них фрагмента (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH.

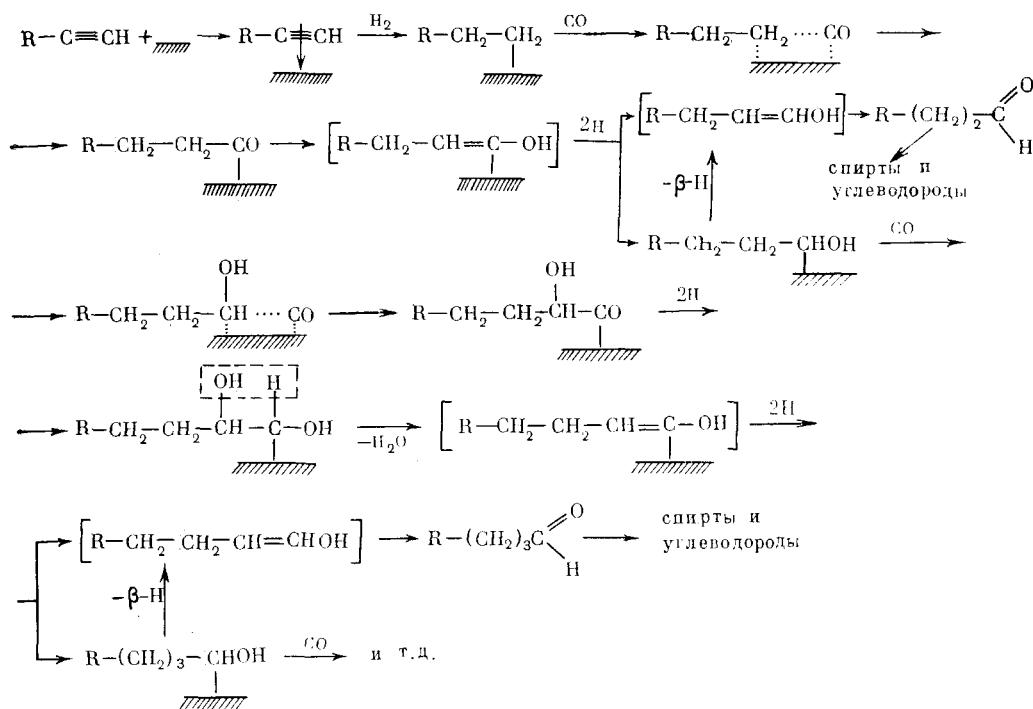
Сравнение синтеза высших алифатических спиртов из CO и H<sub>2</sub> [37] с инициированными синтезами показало, что механизмы этих реакций близки и отличаются, вероятно, лишь стадией зарождения цепи, т. е. способом образования первичного комплекса.

Детальное исследование механизма инициированных синтезов в со-поставлении с имеющимися литературными данными позволило предложить схему механизма этого процесса, объясняющую происхождение наблюдавшихся продуктов (схема 2)<sup>1</sup>.

Исследования, опубликованные в [96], указывают на возможность образования  $\pi$ -связанного ацетилена Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) при его взаимодействии с активным центром железного катализатора. Представление об акте зарождения цепи, как о реакции каталитического взаимодействия алкина с CO и H<sub>2</sub> подтверждается тем, что алкин во всех случаях лишь однократно включается в каждую молекулу продукта реакции; включение его в растущую цепь не наблюдалось [88, 97—99]. Это следует из постоянства молярной радиоактивности спиртов C<sub>3</sub>—C<sub>9</sub> в опытах со смесями CO, H<sub>2</sub> и HC≡<sup>14</sup>CH [97]. Зарождение цепи происходит значи-

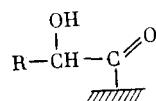
<sup>1</sup> См. Slyvinsky E. V., Voitsechovsky Yu. P., Loktev S. M./Proc. 9th Intern. Congr. Catal. Calgary, 1988. V. 2. P. 729.

Схема 2



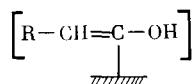
тельно легче при введении в смесь CO и H<sub>2</sub> алкинов. Синтезы с участием этих компонентов могут быть осуществлены в нетрадиционно мягких для процесса ФТ условиях: при температуре 110—130°С и давлении 25—50 атм. При этом не обнаружено продуктов взаимодействия собственно CO и H<sub>2</sub>. Это согласуется с утверждением, что внедрение CO по связи M—H энергетически менее выгодно, чем по связи M—C [100]. Возможность осуществления инициированных синтезов в мягких условиях свидетельствует о том, что внедрение CO по связи M—C является фактически единственным возможным способом роста цепи, поскольку образование интермедиатов в результате взаимодействия CO с H<sub>2</sub> или превращений собственно CO приводило бы, естественно, к появлению продуктов взаимодействия CO и H<sub>2</sub>.

Образование первичного комплекса из CO, H<sub>2</sub> и алкина на первой стадии инициированной гидроконденсации было подтверждено осуществлением гомогенной модельной реакции синтеза ароматических спиртов из CO, H<sub>2</sub> и железокарбонильных комплексов фенилацетилена. Набор образующихся продуктов оказался аналогичным полученному при синтезе ароматических спиртов из CO и H<sub>2</sub> с участием фенилацетилена на плавленом железном катализаторе [99]. В этом случае рост цепи также происходит путем внедрения CO по связи Fe—C, как в механизмах, рассмотренных ранее в этой главе [74—76]. В пользу этого предположения говорят результаты работ [101, 102], где установлено образование гидроксицильных комплексов типа



и осуществлена реакция внедрения CO по связи M—C в гидроксиалильном комплексе.

Поверхностные еноильные интермедиаты типа



обнаружены при гидрировании кетонов на поверхности плавленого железного катализатора [103].

Возможность дегидратации диольных структур с образованием поверхностных енольных интермедиатов подтверждена проведением на таком же катализаторе модельной реакции дегидратации этиленгликоля до ожидаемого ацетальдегида [104].

Нахождение групп R и  $\text{CH}_2\text{OH}$  в продуктах реакции в положениях  $\alpha$  и  $\omega$  соответственно свидетельствует в пользу предположения о том, что после акта зарождения цепи алкин, включившийся в углеводородную цепь, удаляется от активного центра, не принимая участия в стадиях роста цепи. Сопоставление относительных селективностей [105, 106] свидетельствует о том, что первичными продуктами инициированных синтезов являются альдегиды, а спирты и углеводороды образуются в результате вторичных реакций гидрирования (вероятно, по независимым маршрутам).

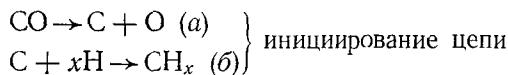
Обрыв цепи происходит, по-видимому, в результате  $\beta$ -Н-элиминирования и окислительного присоединения водорода.

Хотя большинство реакций, представляющих собой отдельные стадии механизма, основанного на внедрении CO, известны в металлорганической химии, однако длительное время не удавалось осуществить синтез ФТ в гомогенном варианте. Успехи в области металлорганического катализа в последние годы позволили получить многочисленные доводы в пользу этих схем (см. гл. VI).

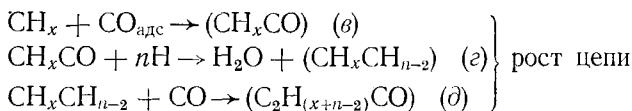
## V. ДРУГИЕ МЕХАНИЗМЫ

В последнее время в ряде работ рассматриваются так называемые «гибридные механизмы», сочетающие в себе отдельные элементы различных механизмов.

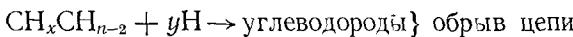
Изучая влияние состава Ni—Си-катализатора на селективность гидрирования CO, авторы [107] предположили, что оксид углерода способен диссоциировать на поверхности, генерируя карбидные атомы углерода, которые подвергаются гидрированию до углеводородных интермедиатов (например, метиленовых частиц):



Если предположить двойственный характер адсорбции CO (с диссоциацией и без), то рост цепи может происходить через внедрение недиссоциативно адсорбированного CO по связи M—алкил, образованной на стадии инициирования цепи, с последующим гидрированием кислородсодержащего интермедиата:



К обрыву цепи приводит окислительное присоединение водорода к промежуточному поверхностному комплексу:

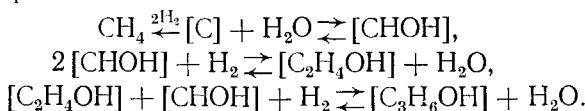


Однако ранее было показано [108], что единственным продуктом, получаемым из карбидного углерода на плавленом железном катализаторе, является метан.

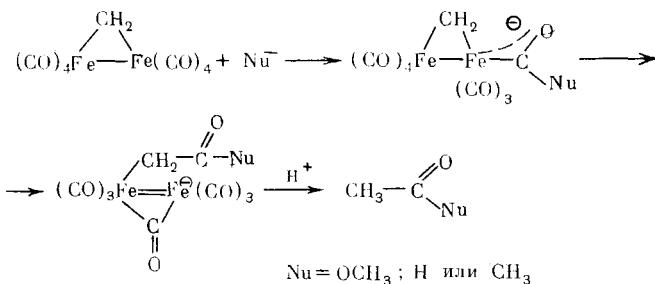
Подобный механизм, сочетающий в себе признаки карбидного и основанного на внедрении CO, принимают и авторы [109].

При изучении каталитических систем Ru/SiO<sub>2</sub> и Co/кизельгур было показано, что по карбидному механизму осуществляется только метанование, а продукты C<sub>n</sub> ( $n \geq 2$ ) образуются при участии интермедиатов некарбидного характера [110]. На основании экспериментальных данных предложена схема роста цепи путем конденсации гидроксилсо-

держащих интермедиатов:

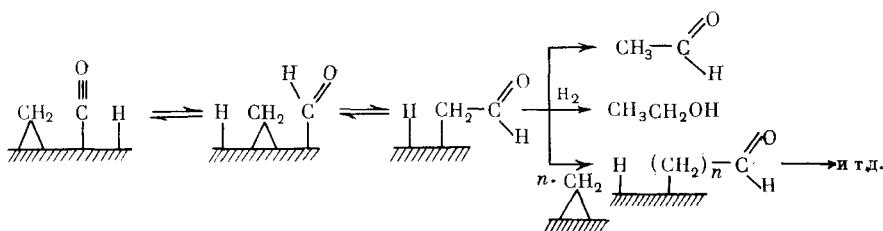


Исследование закономерностей модельной стехиометрической реакции:



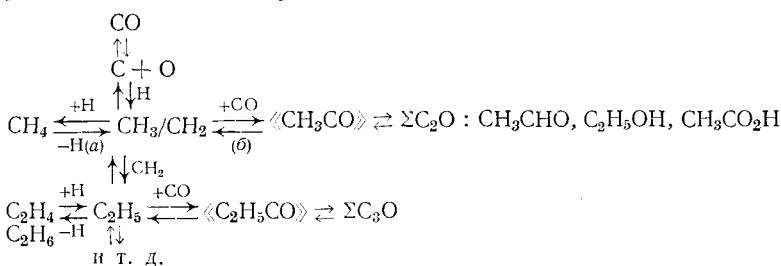
позволило авторам [111] предположить оригинальный гибридный механизм, который получил определенное подтверждение в опытах по осуществлению синтеза из CO и H<sub>2</sub> на гетерогенном катализаторе Co/SiO<sub>2</sub> при использовании метанола в качестве третьего компонента — нуклеофилла, а также в экспериментах с мечеными реагентами. Результаты согласуются с предполагаемой схемой 3:

Схема 3



Инициирование цепи происходит в результате нуклеофильной атаки гидридом координированной на активном центре молекулы CO с образованием формильного интермедиата. Взаимодействие формила или его гомологов (ацилов) с поверхностными метиленовыми интермедиатами приводит к росту цепи, а обрыв цепи является следствием окислительного присоединения водорода по связи M—C или  $\beta$ -Н-элиминирования.

На основе данных, полученных с применением меченных по атому <sup>13</sup>C реагентов [112] и ИК-спектроскопического метода *in situ* в условиях высокого давления [91], предложена [113, 114] схема образования углеводородов и кислородсодержащих продуктов на промотированных нанесенных родиевых катализаторах:

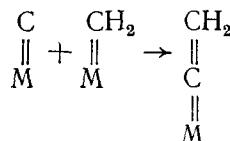


Рост цепи в реакциях образования углеводородов и кислородсодержащих соединений включает одни и те же стадии и осуществляется на центрах диссоциативной адсорбции CO, а обрыв цепи, вероятно, проис-

ходит на разных центрах (стадии (а) и (б)). Кислородсодержащие соединения —  $C_n$  ( $n \geq 2$ ) имеют общего предшественника; для  $C_2$  это ацил « $CH_3CO$ », который образуется при внедрении  $CO$  в поверхностный углеводородный интермедиат  $CH_3$  или  $CH_2$ .

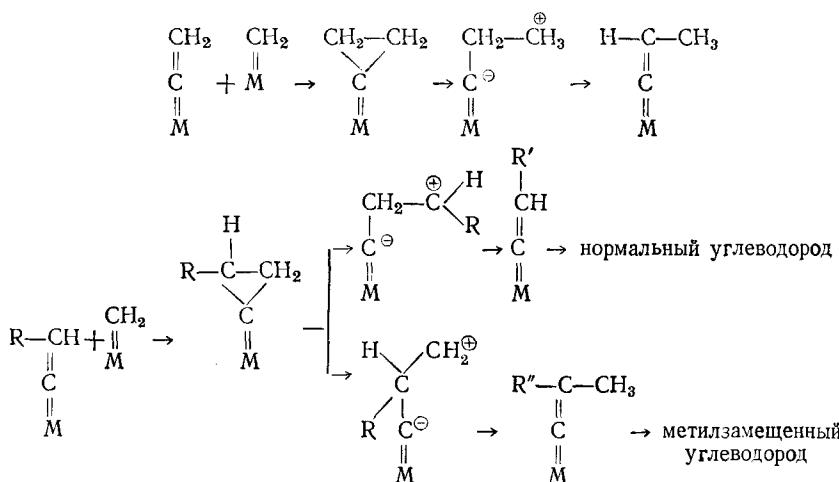
Аналогичные механизмы реакции, согласно которым кислородсодержащие продукты и углеводороды образуются на разных каталитических центрах [90, 115, 116] или различными путями [117], предполагались и ранее. Основанием для этого послужило различие коэффициентов  $\alpha$  (параметр роста цепи) в уравнении Шульца—Флори для кислородсодержащих продуктов и углеводородов. Однако по данным [118] для спиртов и углеводородов, полученных на железных катализаторах, величины  $\alpha$  близки, что позволило авторам [37, 119] высказать предположение, что на железных катализаторах кислородсодержащие соединения и углеводороды имеют общего предшественника — поверхностный алкильный интермедиат. Образование в качестве основных изомерных продуктов синтеза ФТ метилзамещенных соединений и отсутствие в них четвертичного атома углерода послужило поводом для выдвижения модифицированного варианта карбидной схемы [120].

Предполагают, что в этом случае стадией зарождения цепи является взаимодействие поверхностного углерода с метиленовым интермедиатом с образованием первичного винилиденового комплекса:



Рост цепи осуществляется в результате взаимодействия поверхностных метиленовых групп с этим комплексом с образованием циклопропилиденового интермедиата, который затем легко перегруппировывается в нормальные или метилзамещенные гомологи исходного винилиденового комплекса (схема 4):

Схема 4

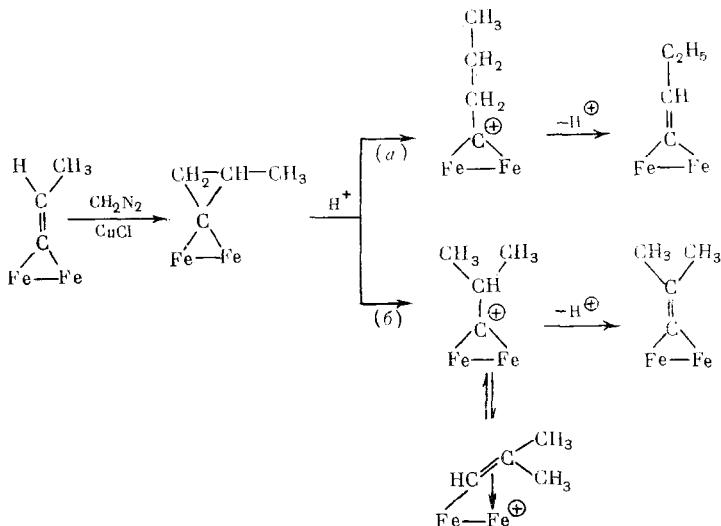


Анализ устойчивости образующихся карбониевых ионов позволил объяснить преобладание метилзамещенных продуктов и предложить механизм образования следовых количеств этилзамещенных соединений [120]. В отличие от ранее описанных механизмов внедрения, здесь предполагают, что в растущем винилиденовом комплексе  $\alpha$ -углеродный по отношению к металлу атом неизменно остается связанным с ним, а внедрение метиленового интермедиата происходит по двойной связи между  $\alpha$ - и  $\beta$ -углеродными атомами в поверхностном соединении.

Однако результаты исследования модельной гомогенной реакции подобного циклопропилиденового комплекса позволяют утверждать [121],

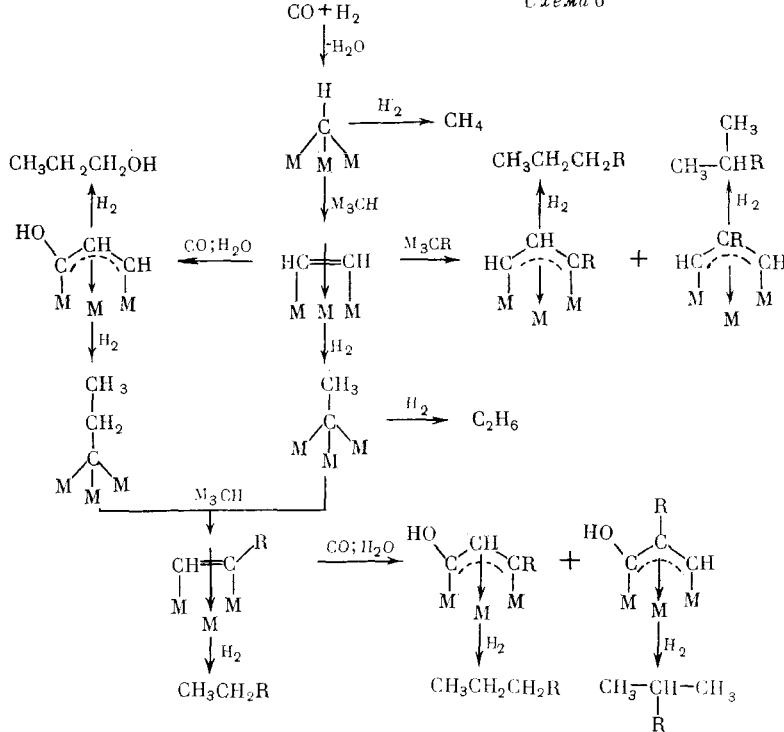
что предложенная в работе [120] метилен-винилиденовая схема противоречит эксперименту, поскольку в модельном превращении (схема 5) путь (a) не реализуется (среди продуктов синтеза ФТ, если бы он осуществлялся по метилен-винилиденовой схеме, должны были преобладать разветвленные изомеры, что не наблюдается на опыте).

Схема 5



В работе [122] на основании модельной реакции, проведенной на кластерах Ru, предложен механизм роста цепи, ключевой стадией которого является присоединение алкина к алкилидину (CR) с образованием 1,3-диметаллоаллила, который затем гидрируется, превращаясь в алкилидин, содержащий на одну  $\text{CH}_2$ -группу больше, чем исходный ( $\text{CCH}_2\text{R}$ ) (схема 6):

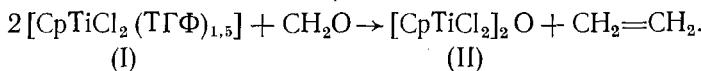
### *Exemptions*



При взаимодействии CO с H<sub>2</sub> на поверхности образуются вода и поверхностная метиленовая или метилидиновая группа. Взаимодействие

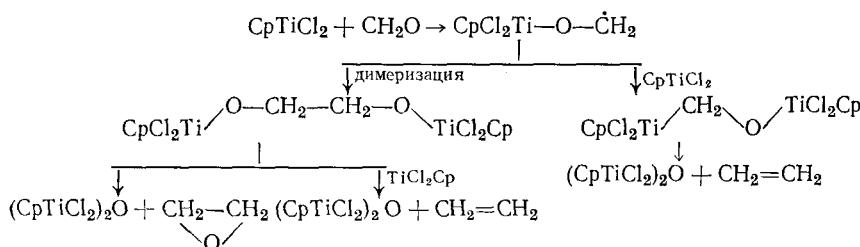
двух метилидиновых групп приводит к образованию связанного с поверхностью ацетиленового комплекса, в результате восстановления которого появляется этилидин. Продуктом гидрирования любого алкилидина является соответствующий алкан, а  $\beta$ -Н-элиминирование интермедиата, содержащего более двух атомов С, может привести к образованию  $\alpha$ -олефина. Реакция алкина с метилидином или  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  приводит к интермедиатам, которые служат источником образования разветвленных углеводородов и кислородсодержащих соединений. Анализ продуктов модельной реакции, проведенной на кластере Ru [122], позволяет утверждать, что основными продуктами синтеза ФТ в этом случае должны быть неразветвленные соединения, а среди изомерных структур будут превалировать 2-метилпроизводные. Основными кислородсодержащими соединениями, согласно схеме 6, являются терминальные функциональные соединения.

Интересный путь образования связи С—С при катализитическом гидрировании CO предлагается в работе [123]. Авторы [123] считают, что разрыв связи С—О происходит вследствие деоксигенирования формильного поверхностного комплекса с последующим его превращением в алкильное поверхностное соединение. Единственными продуктами реакции деоксигенирования формальдегида при его взаимодействии с комплексом титана (I) были  $\mu$ -оксокомплексы титана (II) и этилен:

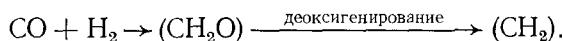


На основании полученных данных предложено два механизма образования этилена (схема 7):

Схема 7



Таким образом, можно предположить возможность образования поверхностных  $\text{CH}_2$ -групп путем последовательного превращения



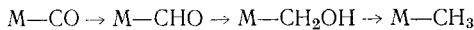
Этот путь является альтернативным по отношению к схемам, согласно которым превращение интермедиата  $\text{CH}_2\text{O}$  сопровождается дегидратацией [37, 74, 76].

Необычный пример образования связи С—С описан в работе [124]. Карбонильный комплекс  $\text{Ta}(\text{CO})_2(\text{dmpe})_2\text{Cl}$  [dmpe — это 1,2-бис-(диметилфосфино)этан] был восстановлен до  $\text{Ta}(\text{Me}_3\text{SiOC}\equiv\text{COSiMe}_3)\cdot(\text{dmpe})_2(\text{SiMe}_3)$ , который содержит ацетиленовый диэфирный лиганд, включающий кратную  $\text{C}\equiv\text{C}$ -связь. Подобный способ образования связи С—С при восстановлении карбонильного лиганда с использованием металлического натрия был описан ранее в работе [125].

## VI. МЕХАНИЗМ СИНТЕЗА ФИШЕРА — ТРОПША С ПОЗИЦИИ МАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО КАТАЛИЗА

Интенсивное исследование реакций гомогенного гидрирования оксида углерода в последние несколько лет [126] позволило получить интересные сведения о механизме отдельных стадий этой реакции и о структуре и реакционной способности предполагаемых интермедиатов в синтезе ФТ.

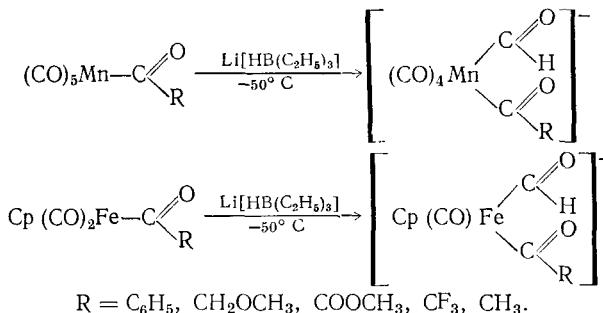
В ряде работ [28, 127—135] постулируется, что гидрирование CO идет по маршруту



в котором ключевыми интермедиатами являются формильный и гидроксиметиленовый комплексы.

Впервые металлоформильный комплекс был получен в реакции с участием смешанного ангидрида муравьиной и уксусной кислот [136]. В дальнейшем возможность гидридной атаки координированного в металлокомплексе карбонила была убедительно показана на ряде модельных систем. Первоначально широкий набор анионных металлоформильных комплексов был получен путем обработки карбонилов различных металлов сильными гидридными донорами, такими как триалкоксиборгидриды  $Na^+HB(OCH_3)_3^-$ ;  $K^+HB[C_6H_7-изо]_3^-$  [137]. Наиболее полно были охарактеризованы структуры моноядерного  $(C_2H_5)_2N^+[(3,5-(CH_3)_2-C_6H_3O)_3P](CO)_3FeCHO^-$  и биядерного  $(C_2H_5)_4N^+[(CO)_9Re_2CHO^-]$  металлоформильных комплексов [138, 139].

С помощью физико-химических методов анализа (ИКС, ЯМР  $^{13}C$  и особенно  $^1H$ , поскольку протон в группировке  $-\text{C}=\text{O}$  дает характерный химический сдвиг  $\delta = 14 \div 16$  м. д.) удалось зафиксировать образование ряда неустойчивых металлоформильных комплексов многих металлов [140]. Интересно, что при обработке анионного комплекса железа  $(CO)_4FeCHO^-$  хлористым водородом было обнаружено образование формальдегида. Действие гидридных доноров типа  $Li[HB(C_2H_5)_3]$  на карбонильные кластеры Os и Ir приводит к восстановлению одного из карбонильных лигандов до формильного и образованию кластерных анионов  $[Os_3(CO)_{11}CHO^-]$  и  $[Ir_4(CO)_{11}CHO^-]$  [141, 142]. Синтезированы карбонильные комплексы, содержащие наряду с формильным и ацильный лиганд [143]:

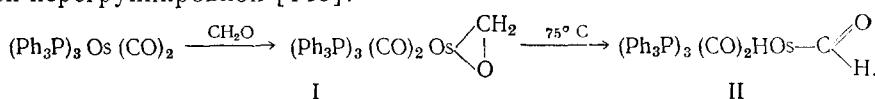


Изучение свойств достаточно стабильного железокарбонильного анионного комплекса  $[(C_6H_5O)_3P](CO)_3Fe-CHO$  показало, что формильные комплексы могут выступать и как гидридные доноры по отношению к кетонам, алкилгалогенидам и металлокарбонилам (в последнем случае образуется новый металлоформильный комплекс), и как «мишень» для дальнейшей гидридной атаки [137, 138].

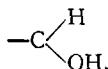
Квантовохимические расчеты [144] указывают на нестабильность формильного комплекса  $[(CO)_4FeCHO]^-$ , однако аналогичные расчетные данные тех же авторов [145] свидетельствуют, что ион щелочного металла ( $Li^+$ ), координационно связанный с карбонильным лигандом аниона  $[HFe(CO)_4]^-$ , промотирует внедрение CO по связи Fe—H (миграцию гидрида к карбонильному лиганду), давая стабильный формил, в котором ион щелочного металла координационно связан с формильным кислородом.

Вероятно, более близким аналогом поверхностных интермедиатов, образующихся при синтезе ФТ, является не анионный, а нейтральный металлоформильный комплекс (II). Впервые он был обнаружен при присоединении формальдегида к карбонильному комплексу Os с последую-

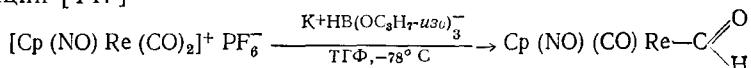
щей перегруппировкой [146]:



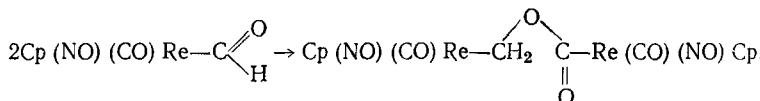
Комплекс (I) содержит координированный формальдегид, который можно рассматривать как таутомер гидроксиметиленового лиганда



Восстановление карбонильного лиганда до формильного путем внешнесферного переноса гидридного водорода впервые было осуществлено по реакции [147]

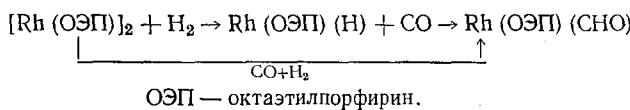


Комплекс  $\text{Cp}(\text{NO})(\text{CO})\text{ReCHO}$  был также синтезирован, выделен и идентифицирован в работах [148, 149]. Показано, что формильный комплекс может быть донором гидрида по отношению к формилю [150]:



Согласно многочисленным данным, полученным при изучении реакций, приводящих к формильным комплексам Re [147—149], Ti [151], Nb и Fe [152], обязательным условием образования таких соединений является, вероятно, только внешнесферный перенос гидридного водорода за счет нуклеофильной атаки сильного гидрида по координированному карбонилу.

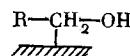
Имеется, однако, ряд сообщений [153—156] о внутрисферном переносе гидрида в карбонилгидридных комплексах. Так, комплекс  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{H}]$  в растворе спирта R—OH образует промежуточное соединение  $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{CHO}) \cdot (\text{ROH})]$ , у которого в результате взаимодействия между собой лигандов CHO и R—OH получается формиат  $\text{HCOOR}$  [153]. Сообщается также о синтезе формильного комплекса путем прямого внедрения CO по связи M—H [157, 158]: авторами этих работ были осуществлены следующие превращения:



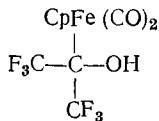
Формильный комплекс оказался устойчивым в твердом виде и в бензольном растворе.

Таким образом, возможность существования структур  $\text{M}-\text{C}=\text{O}$ , как интермедиатов синтеза ФТ установлена для большой группы металлов.

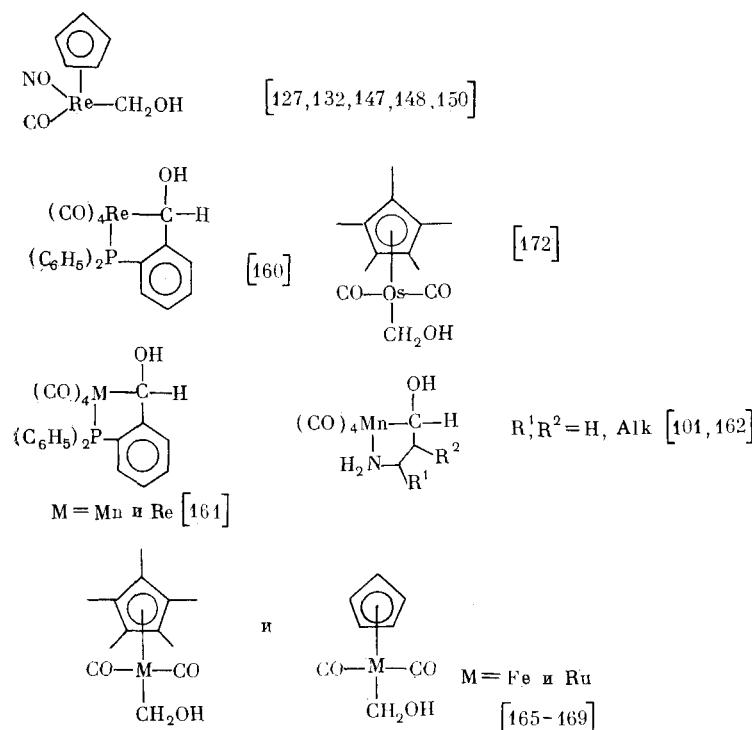
Выше отмечалось, что в схемах механизма синтеза ФТ, основанных на внедрении CO, постулируется также участие в качестве важнейшего интермедиата  $\alpha$ -гидроксиметиленового комплекса



Впервые структура, близкая к гидроксиметиленовой, была идентифицирована в работе [159]:



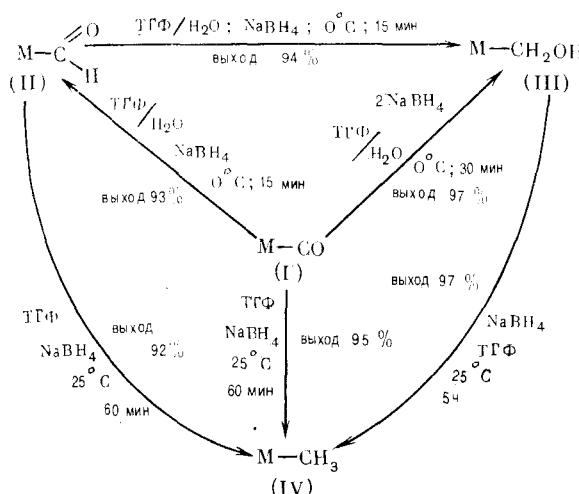
В дальнейшем удалось получить подобные комплексы для рения [101, 127, 132, 147, 148, 150, 160–162], осмия [163, 164], железа [119, 165–169], рутения [165–169], марганца [101, 161, 162], родия [170, 171]. Ниже приведены некоторые из них:



В работах [148–150] были выделены и идентифицированы все промежуточные формы в реакции гидрирования CO на модельных системах. Осуществлено восстановление CO в моноядерном карбонильном комплексе рения при использовании в качестве восстановителя  $\text{NaBH}_4$  [148]. Доказано существование предполагаемых стадий и интермедиатов синтеза ФТ:  $\text{M}-\text{CO}$ ,  $\text{M}-\text{CHO}$ ,  $\text{M}-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{M}-\text{CH}_3$ .

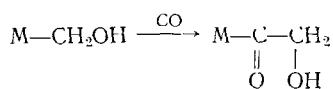
Авторам удалось получить, выделить и идентифицировать следующие соединения:  $\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})\text{CHO}$  (II),  $\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})\text{CH}_2\text{OH}$  (III) и  $\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})\text{CH}_3$  (IV). Установлено, что маршруты реакций восстановления происходят по параллельно-последовательной схеме 8:

Схема 8

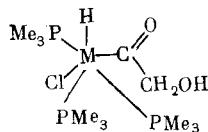


Сходные результаты были получены в работах [149, 150].

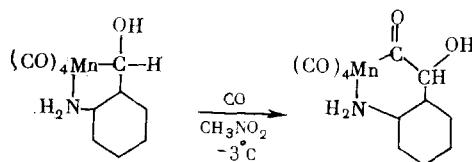
Хотя возможность миграционного внедрения CO по связи M—C доказана [85—87], однако попытки осуществить реакцию образования  $\alpha$ -гидроксицильного комплекса на указанных выше гидроксилсодержащих комплексах по реакции



оказались безуспешными [132]. Такой гидроксицильный комплекс считается интермедиатом в некоторых схемах механизма синтеза ФТ. Подобный комплекс, однако, был недавно получен путем окислительного присоединения 2,5-дигидрокси-1,4-диоксана к  $(C_8H_{14})M(PMe_3)_3Cl$ , где  $M=Ir, Rh$  [102]:



Гидроксицильный комплекс образовывался так же при карбонилировании  $\alpha$ -гидроксиалкильного комплекса [101]:

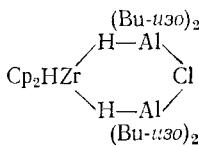


В [173, 174] была показана возможность образования диацильных комплексов типа  $\text{PhCH}_2-\overset{\parallel}{\text{C}}-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{M}(\text{CO})_4$ , получаемых в результате двойного

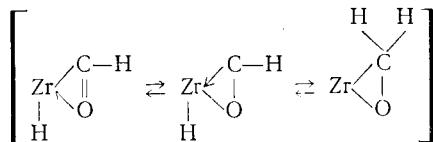


внедрения CO.

Известны случаи, когда гидрирование карбонильных лигандов приводит к получению не только описанных выше кислородсодержащих и алкильных комплексов, но и ряда органических продуктов, типичных для катализа на базе CO и H<sub>2</sub>. Так, показано [175], что в растворе динозубитилалюминийгидрида (ДИБАН) в присутствии Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> образуется комплекс

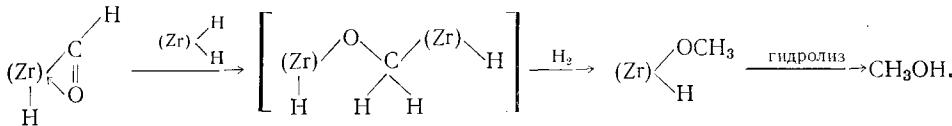


обработка которого оксидом углерода при давлении 1—4 атм и комнатной температуре приводит к выпадению осадка CpZrCl<sub>2</sub> и образованию смеси алюминийалкилов, а в результате гидролиза последних образуются *n*-алифатические спирты C<sub>1</sub>—C<sub>5</sub>. Предполагаемый механизм реакции включает диссоциацию комплекса с выделением ДИБАН и освобождением координационного места у атома Zr. Первой стадией восстановления CO предположительно является внутримолекулярная миграция гидрида Zr—H или внешняя атака гидрида Al—H. Имеются сведения о стехиометрическом восстановлении CO до метанола с использованием пентадисиильных комплексов циркония [127, 153]. На основании ряда косвенных данных предполагают, что ключевым интермедиатом является гидридный цирконийформильный комплекс



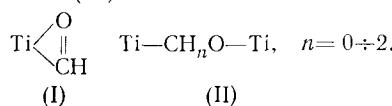
Такое связывание формильного лиганда, по мнению авторов, обеспечивает его стабилизацию. Образование метоксильного лиганда происходит по схеме 9. Подобная схема описана и в работе [176].

Схема 9



Углеводороды  $C_4$ — $C_5$  получали при обработке  $(CO)_5MnCH_3$  или  $CpFe(CO)_2CH_3$  оксидом углерода и  $B_2H_6$  [177].

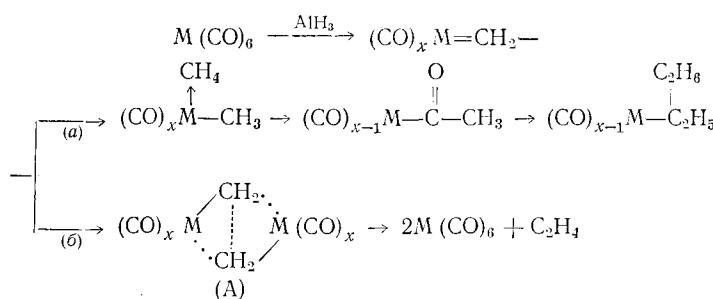
В [129] осуществлено гомогенное гидрирование CO в метан с использованием  $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ . После реакции активный Ti-комплекс превращается в неактивный октаядерный кластер  $\text{Cr}_6\text{Ti}_8\text{O}_8$ , образование которого связывают с выделением воды во время метанирования. Интермедиатом в этом случае является  $\pi$ -формильный (или  $\eta^2$ -формильный) комплекс (I) или  $\mu_2$ -комплекс (II):



Стехиометрическая реакция восстановления CO при взаимодействии  $\text{CpNbH}_3$  с карбонилами металлов  $M(\text{CO})_6$ , где  $M = \text{Mo, W, Cr}$ , при  $45^\circ\text{C}$  и давлении 1 атм в присутствии водорода приводит к образованию смеси углеводородов  $\text{C}_1 - \text{C}_3$  (основной продукт  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) [178].

Недавно была осуществлена стехиометрическая модельная реакция постадийного восстановления CO в валерьяновую кислоту. После обработки сильными гидрирующими агентами ( $\text{LiAlH}_4$  или  $\text{NaBH}_4$ ) комплекс  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]^+\text{PF}_6^-$  превращался в  $\text{Cp}(\text{PMe}_3)(\text{CO})\text{Fe}-\text{Me}$ . Обработка этого комплекса при атмосферном давлении оксида углерода в присутствии  $\text{AgBF}_4$  в  $\text{TG}\Phi$  или  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  приводила к ацильному комплексу  $\text{Cp}(\text{PMe}_3)(\text{CO})\text{Fe}-\text{C}(\text{O})\text{Me}$ , при восстановлении которого боргидридами образовывался алкильный комплекс  $\text{Cp}(\text{PMe}_3)(\text{CO})\text{Fe}-\text{Et}$ . Многократное повторение реакции внедрения CO и восстановления образующихся ацилов позволили получить соединение  $\text{Cp}(\text{PMe}_3)(\text{CO})\text{Fe}-\text{C}(\text{O})\text{Vi}$ . Наконец обработка этого ацильного комплекса бромной водой привела к валерьяновой кислоте  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$  [179].

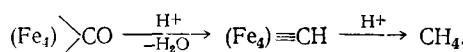
Имеется сообщение [180] о превращении CO и H<sub>2</sub> в системе M(CO)<sub>6</sub> (M=Cr, Mo, W) с 4-х кратным избытком AlH<sub>3</sub> в ТГФ при 22°С в этилен с селективностью 95% (остальное — этан, следы метана и пропана). Эксперименты с дейтерием показали, что AlH<sub>3</sub> является единственным источником водорода. Для объяснения «аномальной» селективности по этилену авторы предположили существование карбеновых интермедиатов (A):



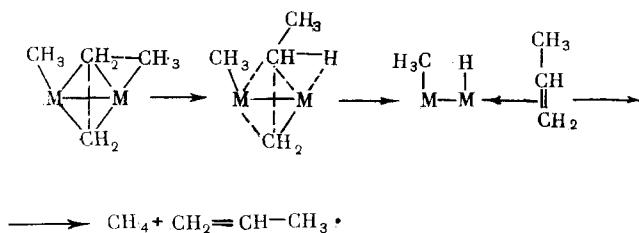
Путь (a) включает стадию внедрения CO, приводящую к образованию углеводородов  $C_2$  и  $C_3$ , а путь (b) — димеризацию карбеновых интермедиатов.

диатов, приводящую к этилену. Вероятно, путь (б) — преимущественный. Подобные выводы были сделаны и в работах [181, 182].

Интересный способ восстановления CO протонированием полиядерных кластеров сильными кислотами был осуществлен в работе [183]. Обработка анионного кластера  $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$  при комнатной температуре сильным протонирующим агентом  $\text{HSO}_3\text{CF}_3$  приводила к получению метана, причем выход метана сильно зависел от кислотности среды. Изотопные данные свидетельствуют, что метан образуется из карбонильного лиганда в результате прямой атаки кислотного протона; после отщепления воды образуется карбид, гидрирование которого приводит к метану:

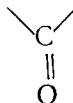


Интересные данные в пользу карбидного механизма синтеза ФТ были получены при изучении взаимодействия  $[(\text{RhC}_5\text{Me}_5)_2\text{Cl}_4]$  с  $\text{LiCH}_3$ , в результате которого были получены *цис*- и *транс*- $[(\text{RhC}_5\text{Me}_5)_2(\mu\text{CH}_2)_2\text{Me}_2]$  [184]. Пропилен, метан и следы этилена образуются при пиролизе *транс*-изомера, что подтверждает возможность полимеризации метиленовых частиц на поверхности металла, инициируемой металлгидридом, как ключевой стадии карбидной схемы.

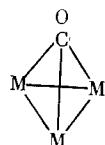


В последние годы много работ было посвящено созданию гомогенных катализаторов синтеза ФТ. В 1976 г. было показано [185], что карбонильные кластеры  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  и  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  в толуоле при  $140^\circ\text{C}$  и давлении синтез-газа ( $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 4$ ) 1 атм способны превращать смесь  $\text{CO} + \text{H}_2$  в метан с незначительной скоростью (конверсия CO составляет 1% за 3—5 дней). Добавки  $\text{PPh}_3$  или  $\text{PMe}_3$  незначительно увеличивают активность катализаторов и приводят к появлению следов этана и пропана. Авторы работы отмечают, что для восстановления CO требуются именно полиядерные кластеры, чтобы могло осуществляться многоцентровое взаимодействие CO—металл. Такая активация CO приводит к значительному снижению порядка связи C—O [19, 186]. Полагают [19, 187], что кластерные системы позволяют лучше моделировать закономерности гетерогенного катализа, чем моноядерные гомогенные системы.

При координации CO с двумя или более атомами переходных металлов значительно понижается порядок связывания. Так, если концевые карбонильные лиганды обычно характеризуются  $\nu_{\text{CO}} = 2000—2100 \text{ см}^{-1}$ , то для мостиковых карбонилов, CO-лигандов, связанных с двумя атомами металла  $\text{M}—\text{M}$ , характерно  $\nu_{\text{CO}} = 1850—1700 \text{ см}^{-1}$ . Мо-



стиковым карбонилам, связанным с тремя атомами металла



свойственно еще более значительное понижение порядка связывания CO, поскольку для  $\mu^3\text{-CO}$   $\nu_{\text{CO}} \approx 1600 \text{ см}^{-1}$  [21].

Существенная роль кислот Льюиса, как эффективных сокатализаторов в гомогенной реакции гидрирования CO была подтверждена в работе [188], служащей продолжением исследований, начатых в [185]. Так, кластеры  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ ,  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  и  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  проявили высокую активность при осуществлении гомогенной реакции гидрирования CO в расплаве  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  или  $\text{BBr}_3$  при  $180^\circ\text{C}$  и 1 атм, причем, активность, например  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ , в этих условиях приблизительно в 100 больше, чем в отсутствие кислоты Льюиса [188]. Продуктами реакции были углеводороды  $\text{C}_1\text{—C}_4$ , а их соотношение сильно зависело от условий осуществления реакции — температуры, давления и используемой катализитической системы.

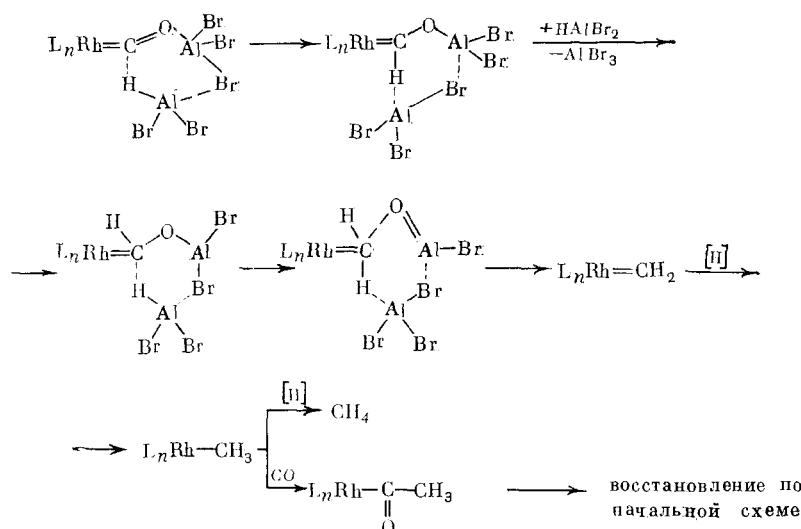
Карбонильный кластер  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  (предшественник катализатора) и  $\text{BBr}_3$  (растворитель и сокатализатор) оказались активными в процессе гидрирования CO в углеводороды  $\text{C}_4\text{—C}_5$  [189]. Было показано, что в процессе протекания реакции формируется осмиеевый кластер  $\text{Os}_2(\text{CO})_6\text{Br}_4$ , выступающий в качестве катализатора.

Сопоставляя данные [188, 189] с результатами [185], можно сделать вывод, что наличие кислоты Льюиса действительно стимулирует образование связей C—C при гидрировании CO. Авторы [189] предполагают, что  $\text{BBr}_3$  облегчает внедрение CO по связи Os—C с образованием интермедиатов типа  $\text{Os—CR—OBBr}_3$ .

Близкие результаты были получены на комплексе  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  в проточном реакторе, где достигнута производительность по углеводородам  $\text{C}_1\text{—C}_6$  0,2 моль CO на 1 моль  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  в минуту [190].

При использовании гомогенной катализитической системы  $\text{M}_n(\text{CO})_m\text{—AlBr}_3\text{—Al}$  из CO и  $\text{H}_2$  образовывалась смесь углеводородов  $\text{C}_1\text{—C}_4$  [191, 192]. Испытанные металлы располагались по активности в следующий ряд:  $\text{Rh} > \text{Ir} > \text{Ru} > \text{Os} > \text{Ni}$ . В условиях катализа в этом случае образуется аprotонная система, обладающая сильными восстановительными и кислотными свойствами. Связывание выделяющейся в процессе восстановления воды препятствует разложению катализитического комплекса. В качестве восстановителя помимо Al можно использовать Mg или  $\text{LiAlH}_4$ . На основании экспериментальных данных был предложен следующий механизм (схема 10) [192]:

Схема 10



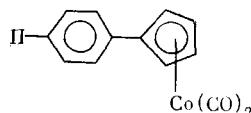
Запатентован целый ряд процессов восстановления CO водородом на растворимых кластерах Rh при высоких температурах и очень высоких давлениях [193]. Продуктами реакции являются метанол, этиленгли-

коль и пропиленгликоль. Истинным катализатором служит образующийся в условиях реакции из различных предшественников полиядерный анионный кластер  $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{34}]^{2-}$ .

Для превращения смеси  $\text{CO} + \text{H}_2$  в алифатические спирты предложено использовать бис-сульфидный кластер родия  $[\text{Rh}_{17}(\text{CO})_{32}(\text{S})_2]^{8-}$  [194].

Как уже упоминалось выше, в реакции гидрирования  $\text{CO}$  предпочтительно использовать полиядерные металлические активные центры. Однако некоторые авторы считают, что активный центр гидрирования  $\text{CO}$  имеет структуру моноядерного комплекса [133]. В работе [195] сообщается о гомогенном гидрировании  $\text{CO}$  водородом в метанол (основной продукт), этанол, пропанол и формиаты этих трех спиртов при использовании в качестве катализатора моноядерного карбонилгидрида  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ , который образуется в условиях реакции из кластера  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Превращение смеси  $\text{CO} + \text{H}_2$  в метанол и метилформиат наблюдалось при использовании в качестве предшественников катализаторов неустойчивых в условиях реакции ( $225-275^\circ\text{C}$ , 1300 атм) кластеров рутения [196]. При этом установлено, что истинным катализатором реакции является моноядерный пентакарбонил рутения  $\text{Ru}(\text{CO})_5$ .

Следует отметить работу [197], в которой осуществлено гомогенное гидрирование  $\text{CO}$  в смесь нормальных алканов  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  ( $170-200^\circ\text{C}$ , 30 атм,  $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 3$ , растворитель —  $\text{n}$ -октан) на иммобилизованном кобальтовом катализаторе



привитом к полимеру П. Контрольными экспериментами установлено, что активность в этой реакции проявляет именно иммобилизованный моноядерный кобальтовый центр, а не растворимые соединения  $\text{Co}$  и не  $\text{Co}$  в виде металла.

\* \* \*

В заключение следует отметить, что накопленный к настоящему времени огромный объем экспериментальных данных о механизме синтеза Фишера—Тропша позволяет с уверенностью говорить о многомаршрутности этой реакции. Предпочтительность какого-либо маршрута определяется составом катализатора, условиями синтеза и рядом дополнительных факторов, причем определяющим является тип катализатора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Sabatier P., Senderens J. B.* //C. r. Acad. Sci. 1902. V. 134. P. 514.
2. *Fischer F., Tropsch H.* //Brennstoff. Chem. 1923. V. 4. S. 276.
3. *Fischer F., Tropsch H.* //Ibid. 1924. B. 5. S. 201.
4. *Liebgoott H., Herbert W., Baron G.* //Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem. Brennstoff. Chem. 1972. B. 25. S. 75.
5. *Ballivet-Tkatchenko D., Chau N. D., Mozzaneda H. et al.* //Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. 1981. V. 152. P. 187.
6. *Pichler H., Bellstedt F.* //Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem. Brennstoff. Chem. 1973. B. 26. S. 560.
7. *Shan Y. T., Perrotta A. J.* //Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1976. V. 15. № 2. P. 123.
8. *Pichler H., Schulz H., Kühne D.* //Brennstoff. Chem. 1968. B. 49. S. 344.
9. *Башкиров А. Н., Каган Ю. Б., Звездкина Л. И.* //Докл. АН СССР. 1956. Т. 109. С. 525.
10. *Nooner D. W., Oro R. J.* //Adv. Chem. Ser. 1979. V. 178. P. 159.
11. *Knifton J. F.* //J. Catal. 1985. V. 96. P. 439.
12. *Pruett R. L.* //Ann. N. Y. Acad. Sci. 1977. V. 295. P. 239.
13. *Mills G. A., Steffgen F. W.* //Catal. Rev. Sci. Eng. 1973. V. 8. P. 159.
14. *Sheldon R.* Chemicals from synthesis gas catalytic reactions of  $\text{CO}$  and  $\text{H}_2$ . Dordrecht: D. Reidel Publ. Co., 1983. 217 P.
15. *Vannice M. A.* //Catal. Rev. Sci. Eng. 1978. V. 14. P. 153.

16. Uchiyama S., Olayashi Y., Shibata M. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 1071.

17. Кайл В. Катализ в С<sub>1</sub>-химии. Л.: Химия, 1987. 295 с.

18. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. М.: Мир, 1980. 421 с.

19. Muetterties E. L., Stein J.//Chem. Rev. 1979. V. 79. P. 479.

20. Tkatchenko I.//Fundamental research in homogeneous catalysis. N. Y.: Plenum Press, 1979. V. 3. P. 119.

21. Лапидус А. Л., Савельев М. М.//Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 925.

22. Rofer-DePoorter C. K.//Chem. Rev. 1981. V. 81. P. 447.

23. Masters C.//Adv. Organometal. Chem. 1979. V. 17. P. 61.

24. Ugo R.//Catal. Rev. Sci. Eng. 1975. V. 11. P. 225.

25. Bell A. T.//Ibid. 1981. V. 23. P. 203.

26. Herrmann W. A.//Angew. Chem. Int. Ed. 1982. V. 21. P. 117.

27. Costa L. C.//Catal. Rev. Sci. Eng. 1983. V. 25. P. 325.

28. Gladysz J. A.//Adv. Organometal. Chem. 1982. V. 20. P. 1.

29. Biloen P., Sachtler W. M. H.//Adv. Catal. 1981. V. 30. P. 163.

30. Biloen P.//Rec. trav. chim. Pays-Bas. 1980. V. 99. № 2. P. 33.

31. Фалбье Ю. Химические вещества из угля. М.: Химия, 1980. 614 с.

32. Эйдус Я. Т.//Успехи химии. 1967. Т. 36. С. 824.

33. Loktev S. M.//J. Mol. Catal. 1982. V. 17. P. 225.

34. Локтев С. М.//Хим. пром-сть. 1983. № 5. С. 270.

35. Лапидус А. Л., Миначев Х. М.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1984. Т. 29. С. 407.

36. Тюкова О. А.//Химическая промышленность за рубежом. М.: НИИТЭХИМ, 1984. Т. 10. С. 21.

37. Казан Ю. Б., Розовский А. Я., Локтев С. М., Башкиров А. Н.//Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. С. 1151.

38. Fischer F., Tropsch H.//Berichte. 1926. № 59. S. 830.

39. Craxford S. R.//Trans. Faraday Soc. 1946. V. 42. P. 576.

40. Craxford S. R., Rideal E. K.//J. Chem. Soc. 1939. P. 1604.

41. Wentzcek P. R., Wood B. J., Wise H.//J. Catal. 1976. V. 43. P. 363.

42. Araki M., Ponec V.//Ibid. 1976. V. 44. P. 439.

43. Goodman D. W., Yates J. T.//Ibid. 1983. V. 82. P. 255.

44. Kaminsky M. P., Winograd N., Geoffroy G. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 1315.

45. Biloen P., Nelle J. N., Sachtler W. M. H.//J. Catal. 1979. V. 58. P. 95.

46. Joyner R. W.//Surface Sci. 1977. V. 63. P. 291.

47. McCarty J. G., Wise H.//Chem. Phys. Lett. 1979. V. 61. P. 323.

48. Rhodin T. N., Brucker C. F.//Solid State Commun. 1977. V. 23. P. 275.

49. Broden B. C., Rhodin T. N., Brucker C., Hurich Z.//Surface Sci. 1976. V. 59. P. 593.

50. Rabo J. A., Risch A. P., Poulsma M. L.//J. Catal. 1978. V. 53. P. 295.

51. Low G., Bell A. T.//Ibid. 1979. V. 57. P. 397.

52. Bouwman R., Freriks I. L. C.//Appl. Surface Sci. 1980. V. 4. P. 21.

53. Sachtler W. M. H.//Proc. 8th Intern. Congr. Catal. W-Berlin, 1984. W-Berlin: Verl. Chem, 1984. V. 1. P. 151.

54. Brady R. C., Pettit R.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 1287.

55. Brady R. C., Pettit R.//Ibid. 1980. V. 102. P. 6181.

56. van Barneveld W. A. A., Ponec V.//J. Catal. 1984. V. 88. P. 382.

57. McCarty J. C., Wise H.//Ibid. 1979. V. 57. P. 406.

58. Tav L. M., Borcan S., Bianchi D., Bennett C. O.//Ibid. 1984. V. 87. P. 26.

59. Vaishnava P. P., Ktorides P. I., Montano P. A. et al.//Ibid. 1985. V. 96. P. 301.

60. Hong-bin Zhang, Schrader G. L.//Ibid. 1985. V. 95. P. 325.

61. Ekerdt J. G., Bell A. T.//Ibid. 1980. V. 62. P. 19.

62. Wang C. J., Ekerdt J. G.//Ibid. 1983. V. 80. P. 172.

63. Wang C. J., Ekerdt J. G.//Ibid. 1984. V. 86. P. 239.

64. Pijolat M., Perrichon V.//Appl. Catal. 1985. V. 13. P. 321.

65. Строч Г., Голамбик П., Андерсон Р. Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода. М.: Изд-во иностр. лит. 1954. 516 с.

66. Kölbel H., Patschke G., Hammer H.//Brennstoff. Chem. 1966. B. 47. S. 4.

67. Kölber H., Patschke G., Hammer H.//Z. Phys. Chem. (Neue Folge). 1966. B. 48. S. 3.

68. Sastri M. V. C., Balaji R., Gupta B., Viswanathan B.//J. Catal. 1974. V. 32. P. 325.

69. Kölbel H., Hanus D.//Chem. Ind. Techu. 1974. V. 46. S. 1042.

70. Heal M. J., Leisegang E. C., Torrington R. G.//J. Catal. 1978. V. 51. P. 314.

71. Kölbel H., Tillmetz K. D.//Ibid. 1974. V. 34. P. 307.

72. Розовский А. Я.//Кинетика и катализ. 1964. Т. 5. С. 609.

73. Розовский А. Я.//Там же. 1967. Т. 8. С. 1143.

74. Pichler H., Schulz H.//Chem. Ind. Techn. 1970. B. 42. S. 1102.

75. Schulz H., el Deen A. Z.//Fuel Process. Technol. 1977. V. 1. P. 31.

76. Henrici-Olive G., Olive S.//Angew. Chem. Int. Ed. 1976. V. 15. P. 136.

77. Henrici-Olive G., Olive S.//J. Mol. Catal. 1982. V. 16. P. 187.

78. Henrici-Olive G., Olive S.//Angew. Chem. Int. Ed. 1979. V. 18. P. 77.

79. Henrici-Olive G., Olive S.//J. Mol. Catal. 1984. V. 24. P. 7.

80. Henrici-Olive G., Olive S.//J. Catal. 1979. V. 60. P. 481.

81. Henrici-Olive G., Olive S.//J. Mol. Catal. 1982. V. 16. P. 111.

82. Henrici-Olive G., Olive S.//Ibid. 1983. V. 19. P. 397.

83. Henrici-Olive G., Olive S.//Ibid. 1983. V. 18. P. 367.

84. Benner L. S., Lai Y. H., Vollhardt K. P. C. //J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 3609.

85. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. М.: Мир, 1980. 421 с.

86. Noak K., Calderazzo F. //J. Organometal. Chem. 1967. V. 10. P. 101.

87. Calderazzo F. //Angew. Chem. Int. Ed. 1977. V. 16. P. 299.

88. Каган Ю. Б., Сливинский Е. В., Войцеховский Ю. П. и др. //Нефтехимия. 1986. Т. 26. С. 532.

89. Каган Ю. Б., Сливинский Е. В., Войцеховский Ю. П. и др. //Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. С. 1018.

90. Anderson K. G., Ekerdt J. G. //J. Catal. 1985. V. 95. P. 602.

91. Fukushima T., Arakawa H., Ichikawa M. //J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 729.

92. Локтев С. М., Башкиров А. Н., Каган Ю. Б. и др. //Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. С. 1126.

93. Каган Ю. Б., Локтев С. М., Жилин В. А. и др. А. с. 806669 СССР//Б. И. 1981. № 8. С. 36.

94. Каган Ю. Б., Сливинский Е. В., Войцеховский Ю. П. и др. А. с. 1198053 СССР//Б. И. 1985. № 46. С. 97.

95. Локтев С. М., Каган Ю. Б., Сливинский Е. В. и др. А. с. 1097594 СССР//Б. И. 1985. № 22. С. 47.

96. Kline E. S., Kafasi R., Hauge R. H., Margrave J. L. //J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 7559.

97. Каган Ю. Б., Исагулянц Г. В., Жилин В. А. и др. //Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. С. 1518.

98. Сливинский Е. В., Румянцев В. Ю., Каган Ю. Б., Локтев С. М. //Нефтехимия. 1986. Т. 26. С. 642.

99. Каган Ю. Б., Сливинский Е. В., Войцеховский Ю. П. и др. //5 Междунар. симпоз. по связи между гомогенным и гетерогенным катализом: Тез. докл. Новосибирск: Наука, 1986. С. 112.

100. Connor J. A. //Top. Cur. Chem. 1977. V. 71. P. 71.

101. Vaughn G. D., Gladysz J. A. //J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 1473.

102. Milstein D., Fultz W. C., Calabrese J. C. //Ibid. 1986. V. 108. P. 1336.

103. Glebov L. S., Mikaya A. I., Jatsenko A. E. et al. //Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 3373.

104. Каган Ю. Б., Сливинский Е. В., Румянцев В. Ю. и др. //Кинетика и катализ, 1986. Т. 27. С. 1017.

105. Сливинский Е. В., Войцеховский Ю. П., Румянцев В. Ю. и др. //Там же. 1986. Т. 27. С. 1511.

106. Сливинский Е. В., Войцеховский Ю. П., Звездкина Л. И. и др. //Там же. 1987. Т. 28. С. 502.

107. van Barneveld W. A. A., Ponec V. //J. Catal. 1978. V. 51. P. 426.

108. Крюков Ю. Б. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1969.

109. Matsumoto H., Benett C. O. //J. Catal. 1978. V. 53. P. 331.

110. Nijs H. H., Jacobs P. A. //Ibid. 1980. V. 66. P. 401.

111. Hackenbruch J., Keim W., Röper M., Strutz H. //J. Mol. Catal. 1984. V. 26. P. 129.

112. Ichikawa M., Fukushima T. //J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. V. 321.

113. Fukushima T., Ichikawa M., Matsushita S. et al. //Ibid. 1985. P. 1209.

114. Ishikawa M., Lang A. J., Shriver D. F., Sachtler W. M. H. //J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 7216.

115. Razzaghi A., Hinderman J. P., Kiennermann A. //Appl. Catal. 1984. V. 13. P. 193.

116. Inone M., Miyake T., Takegami Y., Inui T. //Ibid. 1984. V. 11. P. 103.

117. Sibilia J. A., Dominguez J. M., Herman R. G., Klier K. //Prepr. Div. Fuel Chem. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 29. P. 261.

118. Huff G. A. J., Satterfield C. N. //J. Catal. 1984. V. 85. P. 370.

119. Berke H., Hutter G., Weiler G., Zsolnai L. //J. Organometal. Chem. 1981. V. 219. P. 353.

120. McCandlish L. E. //J. Catal. 1983. V. 83. P. 362.

121. Hool E. L. //Organometallics. 1986. V. 5. P. 587.

122. Beanan L. R., Keister J. B. //Ibid. 1985. V. 4. P. 1713.

123. Gambarotta S., Floriani C., Chiesi-Villa A., Guastini C. //Ibid. 1986. V. 5. P. 2425.

124. Bianconi P. A., Williams I. D., Engeler M. P., Lippard S. J. //J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 34.

125. Behrens H., Weber R. //Z. anorg. und allgem. Chem. B. 1957. B. 291. S. 122.

126. Blackboron J. R., Daroda R. S., Wilkinson G. //Coord. Chem. Rev. 1982. V. 43. P. 17.

127. Sweet J. R., Graham W. A. G. //J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 2811.

128. Manriquez J. M., McAlister D. R., Sanner R. D., Bercaw J. E. //Ibid. 1976. V. 98. P. 6733.

129. Huffman J. C., Stone J. G., Krusell W. C., Caulton K. G. //Ibid. 1977. V. 99. P. 5829.

130. Labinger J. A., Wong K. S., Scheidt W. R. //Ibid. 1978. V. 100. P. 3254.

131. Taw W., Lin G. Y., Wang W. K. et al. //Ibid. 1982. V. 104. P. 141.

132. Casey C. P., Andrews M. A., McAlister D. R. et al. //J. Mol. Catal. 1981. V. 13. P. 43.

133. Caulton K. G. //Ibid. 1981. V. 13. P. 71.

134. Keim W., Berger M., Eisenbeis A. et al. //Ibid. P. 95.

135. Schoening R. C., Vidal J. L., Flato R. A. //Ibid. P. 83.

136. Collman J. P., Winter S. R. //J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 4089.

137. Casey C. P., Neumann S. M. //Ibid. 1978. V. 100. P. 2544.

138. Casey C. P., Neumann S. M., Andrews M. A., McAlister D. R. //Pure Appl. Chem. 1980. V. 52. P. 625.

139. Gladysz J. A., Tam W. //J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 2545.

140. *Casey C. P., Neumann S. M.*//*Ibid.* 1976. V. 98. P. 5395.

141. *Pruett R. L., Schoening R. C., Videl J. L., Fato R. A.*//*J. Organometal. Chem.* 1979. V. 182. P. C57.

142. *Steinmetz G. R., Geoffroy G. L.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1981. V. 103. P. 1278.

143. *Gladysz J. A., Tam W.*//*Tetrahedron Lett.* 1978. P. 319.

144. *Blyholder G., Zhao K. M., Lawless M.*//*Organometallics.* 1985. V. 4. P. 1371.

145. *Blyholder G., Zhao K. M., Lawless M.*//*Ibid.* 1985. V. 4. P. 2170.

146. *Brown K. L., Clark G. R., Headford C. E. L. et al.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1979. V. 101. P. 503.

147. *Casey C. P., Andrews M. A., Rinz J. E.*//*Ibid.* P. 741.

148. *Graham W. A. G., Sweet J. R.*//*J. Organometal. Chem.* 1979. V. 173. P. C9.

149. *Tam W., Wong W. K., Gladysz J. A.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1979. V. 101. P. 1589.

150. *Casey C. P., Andrews M. A., McAlister D. R., Rinz J. E.*//*Ibid.* 1980. V. 102. P. 1927.

151. *Guggenberger L. J., Teble F. N.*//*Ibid.* 1976. V. 98. P. 4137.

152. *Labinger J. A., Wang K. S., Scheidt W. R.*//*Ibid.* 1978. V. 100. P. 3254.

153. *Manriquez J. M., McAlister D. R., Sanner R. D., Bercaw J. E.*//*Ibid.* 1978. V. 100. P. 2716.

154. *Threlkeld R. S., Bercaw J. E.*//*Ibid.* 1981. V. 103. P. 2650.

155. *Cameron A., Smith V. H., Batrd M. C.*//*Organometallics.* 1983. V. 2. P. 466.

156. *Belmonte P., Schrock R. R., Chruchill M. R.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 2858.

157. *Wayland B. B., Woods B. A.*//*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981. P. 700.

158. *Wayland B. B., Woods B. A., Pierce R.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1982. V. 104. P. 302.

159. *Blackmore T., Bruce M. I., Davidson P. J. et al.*//*J. Chem. Soc. A.* 1970. P. 3153.

160. *Vaughn G. D., Strause C. E., Gladysz J. A.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1986. V. 108. P. 1462.

161. *Vaughn G. D., Gladysz J. A.*//*Ibid.* 1981. V. 103. P. 5608.

162. *Vaughn G. D., Gladysz J. A.*//*Organometallics.* 1984. V. 3. P. 1596.

163. *Headford C. E. L., Roper W. R.*//*J. Organometal. Chem.* 1980. V. 198. P. C7.

164. *Clark G. R., Headford C. E. L., Marsden K., Roper W. R.*//*Ibid.* 1982. V. 231. P. 335.

165. *Nelson G. O.*//*Organometallics.* 1983. V. 2. P. 1474.

166. *Lapinte C., Astrue D.*//*J. Organometal. Chem.* 1984. V. 260. P. C13.

167. *Lin Y. C., Milstein D., Wreford S. S.*//*Organometallics.* 1983. V. 2. P. 1461.

168. *Lapinte C., Astrue D.*//*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983. P. 430.

169. *Bodnar T., Coman E., Menard K., Culler A.*//*Inorg. Chem.* 1982. P. 1275.

170. *Wayland B. B., Woods B. A., Minda V. M.*//*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982. P. 634.

171. *van Voorhees S. L., Wayland B. B.*//*Organometallics.* 1985. V. 4. P. 1887.

172. *May C. J., Graham W. A. G.*//*J. Organometal. Chem.* 1982. V. 234. P. C49.

173. *Alper H., Abbayes H.*//*Ibid.* 1977. V. 134. P. C11.

174. *Cawse J. N., Fato R. A., Pruell R. L.*//*Ibid.* 1979. V. 172. P. 405.

175. *Shoer L. I., Schwartz J.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1977. V. 99. P. 5831.

176. *Fachinetti G., Floriani C., Morchetti F., Merlini S.*//*Chem. Commun.* 1976. P. 552.

177. *Slinson R. E., Shriver D. F.*//*Organometallics.* 1982. V. 1. P. 787.

178. *Wong K. S., Labinger J. A.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 3652.

179. *Brown S. L., Davies S. G.*//*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986. P. 84.

180. *Masters C., Woude C., Doorn J. A.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1979. V. 101. P. 1633.

181. *Wolczanski P. T., Threlkeld R. S., Bercaw J. E.*//*Ibid.* P. 218.

182. *Marsella J. A., Folting K., Huffman J. C., Caulton K. G.*//*Ibid.* 103. P. 5596.

183. *Whitmire K., Shriver D. E.*//*Ibid.* 1980. V. 102. P. 1456.

184. *Isobe K., Andrews D. G., Mank B. E., Maitlis P. M.*//*Chem. Commun.* 1981. P. 805.

185. *Thomas M. G., Beier B. F., Muetterties E. L.*//*Ibid.* V. 98. P. 1296.

186. *Muetterties E. L.*//*Bull. Soc. chim. belg.* 1977. P. 91.

187. *Muetterties E. L., Rhodin T. N., Band E*

188. *Dimitras G. C., Muetterties E. L.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1980. C. 796.

189. *Choi H. W., Muetterties E. L.*//*Inorg. Chem.* 1980. C. 51.

190. *Wang H. K., Choi H. W., Muetterties E. L.*//*Ibid.* 1980. C. 335.

191. *Лапидус А. Л., Савельев М. М.*//*Изв. АН СССР, Сер. хим.* 1980. C. 1564.

192. *Лапидус А. Л., Савельев М. М., Кондратьев Л.*//*Хим. сб.* 1981. C. 1564.

193. *Smith A. K., Basset J. M.*//*J. Mol. Catal.* 1977. V. 3. P. 229.

194. *Vidal J. L., Walker W. E., Pruell R. L. et al.*//*Fundamental research in homogeneous catalysis.* N. Y.: Plenum Press. 1979. V. 3. P. 499.

195. *Rathke J. W., Feder H. M.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1978. V. 100. P. 3625.

196. *Bradley J. S.*//*Ibid.* 1979. V. 101. P. 7419.

197. *Perkins P., Volhardt K. P. C.*//*Ibid.* 1979. V. 101. P. 3985.

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