

УДК 541.128 : 547.21 + 547.51

© 1990 г.

АКТИВАЦИЯ С—С-СВЯЗЕЙ В НАСЫЩЕННЫХ  
УГЛЕВОДОРОДАХ КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ*Aхрем И. С., Вольпин М. Е.*

Рассмотрено состояние проблемы активации С—С-связей в алканах и циклоалканах. Обсуждены два основных направления расщепления неактивированных ординарных связей С—С: металлокомплексное расщепление на координационно-ненасыщенном металлическом центре и электрофильное расщепление. Обобщены литературные данные по созданию катализаторов «низкотемпературного» расщепления С—С-связей в алканах.

Библиография — 158 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1906
II. Расщепление С—С-связей в алканах на металлическом центре . . . . .	1908
III. Новые суперкислотные комплексы — эффективные реагенты и катализаторы низкотемпературных превращений алканов и циклоалканов . . . . .	1921

## I. ВВЕДЕНИЕ

В 70-х г. в химии алканов начался новый этап, который можно назвать «низкотемпературной химией пафинонов».

В 1969 г. была открыта активация С—Н-связей насыщенных углеводородов комплексами переходных металлов в растворе [1] и тем самым показаны новые возможности селективных превращений алканов, включая метан, в мягких условиях. В настоящее время эта область бурно развивается [2—15]. В предисловии к недавно вышедшему *New Journal of Chemistry*, посвященному проблемам активации и функционализации алканов, Хилл пишет о том, что в химии имеется мало проблем, которые вызвали бы в последнее десятилетие больший интерес, чем селективные превращения алканов. Причины этого ясны. Алканы являются «оптимальным сырьем для производства мириадов органических продуктов от лекарств и волокон до новых и новейших материалов» [15].

Вторая крупная веха в развитии низкотемпературной химии алканов связана главным образом с открытием новых протонных суперкислот, превосходящих по кислотности серную кислоту на 7—19 порядков [16—20]. Исключительно высокая электрофильность несольватированного протона в суперкислотных средах позволила впервые эффективно осуществить превращения алканов при комнатной и более низких температурах [16—26]. Протонные суперкислоты до последнего времени были единственными реагентами, способными в мягких условиях расщеплять в алканах не только С—Н-связи, но и более инертные связи С—С [27, 28]. Использование суперкислотных сред позволило впервые экспериментально наблюдать образующиеся из алканов алкильные катионы [16, 21, 22], ранее постулированные в качестве интермедиатов органических реакций.

Другим важным вкладом в проблему активации алканов является концепция «пентакоординационного иона карбония», играющего ключевую роль при электрофильной атаке σ-связей С—Н и С—С [19]. Суперкислотная активация алканов, которой посвящено большое число публикаций, не будет специально рассматриваться в этом обзоре. Отметим лишь, что применение протонных суперкислот сильно ограничено

Таблица 1

Логарифмы констант равновесия реакций крекинга алканов и димеризации олефинов \*

Реакция	$\lg K_p$ при $T, K$		
	300	500	700
$C_6H_{14} \rightleftharpoons C_4H_{10} + C_2H_4$	-8,230	-2,230	+0,472
$C_7H_{16} \rightleftharpoons C_5H_{12} + C_2H_4$	-7,846	-1,908	+0,608
$C_8H_{18} \rightleftharpoons C_4H_{10} + C_4H_8$	-3,583	+0,367	+2,025
$C_8H_{18} \rightleftharpoons C_5H_{12} + C_3H_6$	-5,442	-0,301	+1,853
$C_{10}H_{22} \rightleftharpoons C_4H_{10} + C_6H_{12}^{**}$	-5,758	-0,676	+1,468
$2C_4H_8 \rightleftharpoons C_8H_{16}^{**}$	+6,631	+0,915	-1,481
$2C_5H_{10} \rightleftharpoons C_{10}H_{20}^{**}$	+6,434	+0,736	-1,657

\* Вычислены на основании данных [45].

\*\* Алкен-1.

но их малой доступностью, токсичностью, агрессивностью и неудобствами в работе.

Мы не имеем также возможности остановиться на впечатляющих успехах, достигнутых в такой традиционной области, как газофазные реакции алканов на гетерогенных металлических и оксидных катализаторах, играющей по-прежнему лидирующую роль в промышленных процессах (см., например, [29—40]).

Цель этого обзора — осветить последние достижения в низкотемпературной активации С—С-связей алканов под действием комплексов металлов.

Как известно, углерод-углеродная связь парафинов относится к наиболее пассивным связям одного из инертнейших классов органических соединений. Незадолго до открытия металлокомплексной активации С—Н-связей алканов Д. Халперн писал, что эта проблема бросает вызов химикам [41, 42]. Тем более это можно сказать об активации С—С-связей.

Все возрастающий интерес к решению данной проблемы определяется ключевой ролью реакций разрыва связей С—С в промышленных процессах переработки углеводородного сырья (изомеризация, крекинг, гидрокрекинг и др.).

Расщепление термодинамических црочных неполярных  $\sigma$ -связей С—С в парафинах, не обладающих ни свободными электронными параметрами, ни низколежащими вакантными орбиталами, обычно происходит эффективно при высоких температурах (300—1000°С) в газовой фазе [43, 44].

Как следует из табл. 1, крекинг алканов при низкой температуре термодинамически невыгоден. Лишь при повышенных температурах термодинамический запрет снимается, однако высокотемпературные процессы энергоемки и, как правило, малоселективны.

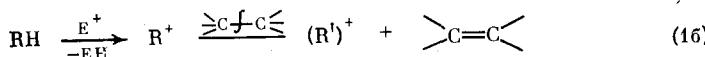
Олигомеризация олефинов, напротив, при низких температурах сопровождается выделением тепла, достаточного для компенсации энергии разрыва С—С-связей. Поэтому низкотемпературный крекинг алканов термодинамически возможен, если он происходит с образованием низших алканов и олигомеров.

В настоящее время наибольшее значение, по-видимому, имеют два пути активации С—С-связей в алканах, приводящие к их разрыву. Первый, электрофильный путь заключается в непосредственном расщеплении С—С-связей под действием электрофила  $E^+$

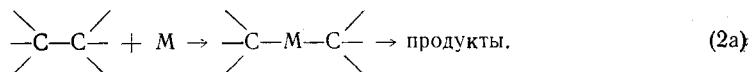


либо в первоначальном расщеплении С—Н-связей с образованием карбокатионов или катионоподобных интермедиатов, которые далее пре-

терпевают внутримолекулярные превращения с разрывом C—C-связей<sup>1</sup>:

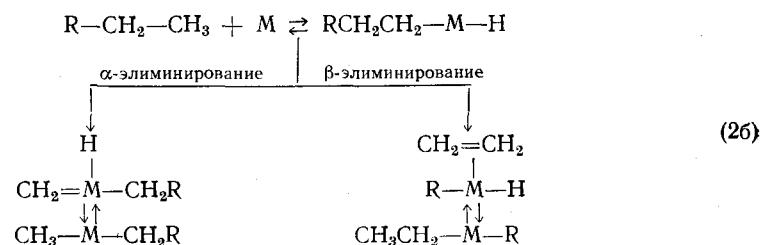


Второй путь активации C—C-связей — это их взаимодействие с координационно-ненасыщенными комплексами переходных металлов, которое можно формально представить как протекающее через стадию внедрения (окислительного присоединения) комплекса M по связи C—C:



В действительности здесь так же, как и при электрофильном расщеплении C—C-связей, возможны 2 маршрута. Первый включает непосредственное внедрение металлокомплекса по связи C—C (схема (2a)), подобно тому как это происходит с ковалентными связями: H—H [48—50], R—X [48], Si—H [51—53], и C—H [2, 5—7, 9, 10, 54—62].

Второй путь — это окислительное присоединение C—H-связей к металлокомплексу с последующим расщеплением связи C—C в образовавшемся  $\sigma$ -алкилгидридном комплексе:

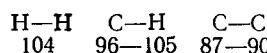


Как будет показано ниже, схема (2b) вовсе не является умозрительной.

## II. РАСЩЕПЛЕНИЕ С — С-СВЯЗЕЙ В АЛКАНАХ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОМ ЦЕНТРЕ

За последние три десятилетия были достигнуты значительные успехи в использовании комплексов переходных металлов для активации инертных ковалентных связей [48—64], C—H-связей в парафинах. Однако все известные катализитические превращения неактивированных алканов и циклоалканов под действием комплексов переходных металлов в жидкой фазе затрагивают лишь связи C—H, но не C—C. Разрыв C—C-связей наблюдается только в напряженных циклоалканах и полиэдранах, богатых энергией (см. [6]).

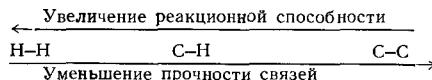
Чем же обусловлена повышенная инертность связей C—C по сравнению со связями C—H в алканах? Ниже приведены энергии  $\sigma$ -связей (в ккал/моль) [65, 66]:



Отсюда следует, что связь C—C заметно менее прочна, чем связи C—H и H—H. Однако их реакционная способность увеличивается в обратном порядке. Так, молекулярный водород сравнительно легко активируется под действием большого числа комплексов металлов, примеры активации C—H-связей в алканах и циклоалканах достаточно хорошо известны, хотя и сравнительно редки. Напротив катализитическое

<sup>1</sup> Образование карбокатионов из углеводородов, возможно, протекает ступенчато: сначала один электрон переносится на электрофил с образованием E<sup>+</sup>, затем происходит перенос H<sup>+</sup> [46, 47].

расщепление связей С—С в парафинах под действием комплексов металлов в жидкой фазе до последнего времени вообще не было описано:



Распространено мнение о термодинамической невыгодности металлокомплексного расщепления связи С—С с образованием двух слабых связей С—М, энергия которых не компенсирует энергию расщепления связи С—С [5, 6]. Так, из экспериментальных данных [5] следует, что энергии связей Со—R в диметилглиоксаматных комплексах  $\text{RCO}(\text{dmg})_2$  и связей R—Mn в комплексах  $\text{RMn}(\text{CO})_5$  и  $\text{RMn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)$  находятся в интервале 18—25 ккал/моль. Халперн полагает, что и для других металлов 3d-ряда (конца периода) характерен тот же порядок величины энергии связей М—С. В то же время энергии соответствующих связей М—Н составляют 52—80 ккал/моль. Отсюда был сделан вывод, что окислительное присоединение связи Н—Н к металлическому центру комплекса является экзотермическим, а С—Н-связей — эндотермическим процессом. Еще более термодинамически невыгодным считается окислительное присоединение к металлокомплексу С—С-связей. Однако это заключение, по-видимому, не носит общего характера. Судя по немногочисленным данным об энергиях связей М—С в растворах, для некоторых переходных металлов 3d-ряда (начало периода), 4d- и 5d-рядов, лантанидов и актинидов эти величины значительно выше приведенных (см. табл. 2 и 3). Заметим, что энергии М—С-связей в катионных комплексах выше, чем в нейтральных комплексах, и приближаются к энергиям М—Н-связей (табл. 3). Как будет показано ниже, энергии связей  $\text{M}^+—\text{CH}_3$  в газовой фазе превышают энергии соответствующих связей  $\text{M}^+—\text{H}$ . Таким образом, термодинамические запре-

Таблица 2  
Энергии связей М—Alk

Комплекс	$\text{M—C}$	Энергия связи, ккал/моль	Ссылки
$\text{RCO}(\text{L}')^{\text{a}, \text{b}}$	$\text{Co—CHR}_2$	28—25	[5]
$\text{Ado-B}_{12}^{\text{B}}$	$\text{Co—CH}_2\text{R}$	32	[67]
$\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$	$\text{Mn—CH}_3$	37	[68]
$(\text{CH}_3)_3\text{PtCp}$	$\text{Pt—CH}_3$	38	[69]
$\text{CH}_3\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$	$\text{Ir—CH}_3$	46	[69]
$\text{CH}_3\text{Re}(\text{CO})_5$	$\text{Re—CH}_3$	53	[70]
$(\text{CH}_3)_2\text{TiCp}_2$	$\text{Ti—CH}_3$	60	[71]
$(\text{CH}_3)_2\text{ZrCp}_2$	$\text{Zr—CH}_3$	66	[71]
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{ThCp}_2^{\text{r}}$	$\text{Th—C}_4\text{H}_9$	73	[72]
$\text{Alk}(\text{Alk}')\text{UCp}_2^{\text{r}}$	$\text{U—Alk}$	60—85	[72]

<sup>a</sup> L — пиридин, имидазол,  $\text{PR}_3$ ; L' — диметилглиоксам.

<sup>b</sup> L — пиридин; L' — N, N'-дисалицилиден-*o*-фенилендиамин.

<sup>b</sup> Ado-B<sub>12</sub> — аденоцилкобаламин.

<sup>r</sup> Cp' — пентаметилцикlopентадиенил.

Таблица 3

Вычисленные энергии связей М—С и М—Н в карбонильных комплексах переходных металлов [73]

Комплекс	Энергия связи М—X, ккал/моль		Комплекс	Энергия связи М—X, ккал/моль	
	$\text{X=CH}_3$	$\text{X=H}$		$\text{X=CH}_3$	$\text{X=H}$
$\text{XMn}(\text{CO})_5$	37	54	$\text{XIg}(\text{CO})_4$	51	68
$\text{XRe}(\text{CO})_5$	48	67	$\text{XRe}(\text{CO})_5^+$	57	60
$\text{XCo}(\text{CO})_4$	38	55	$\text{XNi}(\text{CO})_4^+$	60	62
$\text{XRh}(\text{CO})_4$	45	61			

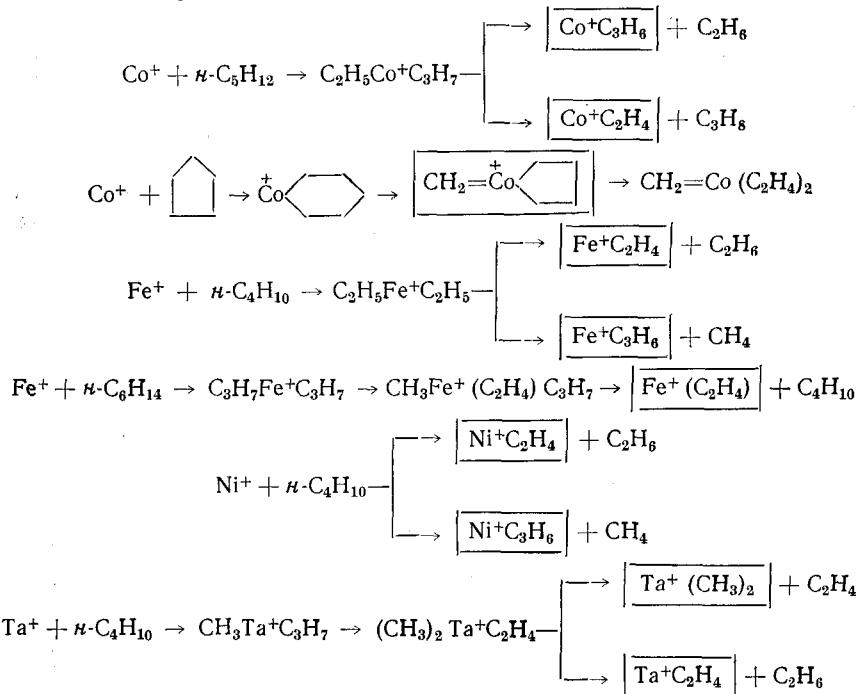
ты на расщепление C-C-связей комплексами металлов не являются обязательными. Термодинамика этих реакций сильно зависит также от особенностей комплекса металла, и в некоторых случаях они могут быть экзотермическими [74].

Эти выводы подтверждаются литературными данными о расщеплении C—C-связей в алканах и циклоалканах на «безлигандном» металлическом центре, которые будут рассмотрены ниже. С другой стороны, весь полученный экспериментальный материал свидетельствует об исключительной важности пространственных факторов при атаке C—C-связи алкана металлокомплексом или металлом.

## 1. Расщепление C—C-связей ионами металлов в газовой фазе

Алканы и циклоалканы способны реагировать с ионами  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Ni}^+$ ,  $\text{Co}^+$ ,  $\text{Ta}^+$  и др. в газовой фазе [75—92]. Реакции сопровождаются расщеплением не только  $\text{C}-\text{H}$ -, но и  $\text{C}-\text{C}$ -связей. Более того, расщепление  $\text{C}-\text{C}$ -связей часто представляет собой экзотермический процесс и является доминирующим направлением превращений парафинов.

Примеры реакций расщепления связей С—С в алканах и циклоалканах под действием ионов металлов в газовой фазе приведены ниже (наблюдаемые продукты превращений заключены в рамки):



Предполагаемый механизм взаимодействия алканов с ионами  $\text{Co}^+$ ,  $\text{Ni}^+$ ,  $\text{Fe}^+$  и др. (на примере реакции с пропаном) представлен на схеме (3) [86—89]:

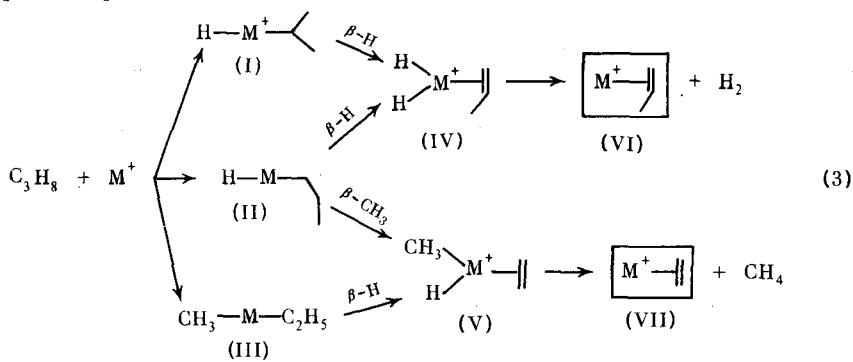
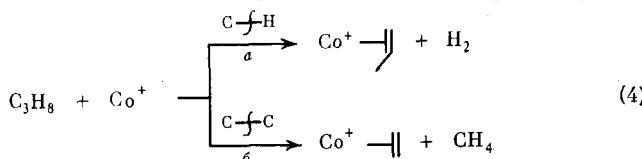


Схема (3) включает окислительное присоединение C—H- и C—C-связей алкана к  $M^+$  с образованием интермедиатов (I), (II) и (III), внутримолекулярный перенос групп  $\beta$ -H и  $\beta$ -CH<sub>3</sub> к металлу, в результате чего образуются дигидридные (IV) и алкилгидридные (V) олефиновые комплексы; элиминирование H<sub>2</sub> из интермедиата (IV) и CH<sub>4</sub> из интермедиата (V) приводит к наблюдаемым олефиновым комплексам (VI) и (VII).

Недавно реакция алканов с ионами Co<sup>+</sup> и Ni<sup>+</sup> была подвергнута более основательному изучению [89]. При этом обнаружилась необычная особенность взаимодействия пропана с Co<sup>+</sup>, заключающаяся в том, что из двух параллельных реакций расщепления C—H-связи (4a) и расщепления C—C-связи (4b) первая превалирует при низких (0,1 эВ), а вторая при высоких (1 эВ) энергиях. Отношение выходов Co<sup>+</sup>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> : Co<sup>+</sup>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> составляет 1 : 2 в первом и 3 : 1 во втором случае.

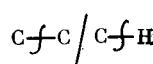


Авторы [89] полагают, что расщепление связи C—C (4b) при низкой энергии идет в меньшей степени потому, что суммарная реакция (4b) включает эндотермическую стадию элиминирования метана из интермедиата (V), ((V)  $\rightarrow$  (VII) в схеме (3)), энергетический барьер которой составляет 1,6  $\pm$  0,7 ккал/моль. Согласно оценке, при переходе от метана к более тяжелым гомологам с числом углеродных атомов не менее 3, этот барьер уменьшается от 19 до нескольких ккал/моль. В связи с наличием эндотермической стадии суммарная экзотермическая<sup>2</sup> реакция (4b): ((II) или (III)  $\rightarrow$  (V)  $\rightarrow$  (VI) в схеме (3)) идет труднее, чем реакция (4a), в которой нет эндотермической стадии ((I) или (II)  $\rightarrow$  (IV)  $\rightarrow$  (VI) в схеме 3).

Чтобы объяснить, почему в результате взаимодействия пропана с Co<sup>+</sup> при высоких энергиях, а также в результате протекания широкого круга реакций алканов с Ni<sup>+</sup>, Fe<sup>+</sup> и Co<sup>+</sup> при любых энергиях предпочтительно расщепляется связь C—C, были рассмотрены [89] два альтернативных механизма, приведенные на схеме (3).

Согласно первому механизму расщепление связи C—C осуществляется исключительно в результате внедрения  $M^+$  по этой связи (через интермедиат (III)). Напротив, переноса группы  $\beta$ -CH<sub>3</sub> (III)  $\rightarrow$  (V) при этом не происходит. В таком случае соотношение выходов продуктов  $M^+C_2H_4/M^+C_3H_6$  полностью определяется соотношением вероятностей окислительного присоединения  $M^+$  по связям C—C и C—H. Преобладание C—C-расщепления обусловлено термодинамическими факторами: рвется более слабая (по сравнению с C—H) связь и образуется более прочная (по сравнению с M<sup>+</sup>—H) связь M<sup>+</sup>—C (табл. 4).

Альтернативный механизм основан на предположении о том, что обе реакции расщепления C—H- и C—C-связей начинаются с общей стадии внедрения  $M^+$  по связям C—H. Внедрения  $M^+$  по C—C-связи не происходит из-за стерических препятствий. Расщепление C—C-связи происходит путем последовательных превращений (II)  $\rightarrow$  (V)  $\rightarrow$  (VII) (схема (3)). В этом случае преимущественное расщепление связи C—C можно объяснить тем, что перенос группы  $\beta$ -CH<sub>3</sub> (II)  $\rightarrow$  (V) превалирует над переносом  $\beta$ -H ((I), (II)  $\rightarrow$  (IV)), поскольку образование более прочной связи M—CH<sub>3</sub> является более выгодным. В таком случае отношение  $M^+C_2H_4/M^+C_3H_6$  или



<sup>2</sup> Энергия связи Co<sup>+</sup>—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (46  $\pm$  8 ккал/моль) на 26  $\pm$  8 ккал/моль больше, чем необходимо для разрыва C—C-связи.

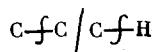
Таблица 4

Энергии связей  $M-CH_3$  и  $M-H$  в газовой фазе (ккал/моль)\*

$M$	$M+H$	$M+CH_2$	$M-H$	$M-CH_3$
Ti	60	65		
Cr	$35 \pm 4$	$37 \pm 7$	—	—
Mn	$53 \pm 3$	$71 \pm 7$		
Fe	$49,8 \pm 1,4$ $53,2$	$57,9$ $54,6$	$46 \pm 3$ $38,7$	$37 \pm 37$ $34 \pm 9$
Co	$46,6 \pm 1,4$ $51 \pm 5$ $45,4$	$49,1 \pm 3,5$ $61 \pm 4$ $>56, <68$ $57 \pm 7$ $46 \pm 14$	$46 \pm 3$ $39 \pm 6$ $45 \pm 3$ $42 \pm 3$ $54 \pm 10$	$46 \pm 3$ $41 \pm 10$ $39,9$
Ni	$39,5 \pm 1,8$ $41,9$ $43 \pm 2$	$45,0 \pm 2,4$ $41,3$ $48 \pm 5$ $<56$	$58 \pm 3$ $62,1$ $59 \pm 2$ $65 \pm 2$ $65 \pm 6$	$55 \pm 3$ $53,7$ $60$
Ru	$41 \pm 3$	$54 \pm 5$		
Rh	$42 \pm 3$	$47 \pm 5$	—	—
Pd	$45 \pm 3$	$59 \pm 5$		
Ta	$54 \pm 5$	$65 \pm 5$		

\* Суммированы данные разных авторов, цитируемых в работах [88, 89].

должно быть равно отношению числа первичных и вторичных  $C-H$ -связей пропана, т. е. 3 : 1. Такое отношение действительно наблюдается при взаимодействии пропана с  $Fe^+$  [90]. В реакции пропана с  $Ni^+$  отношение



возрастает до 3,5—4,0, что, по мнению авторов [90], может свидетельствовать об определенном вкладе механизма внедрения  $Ni^+$  по связи  $C-C$ . Эта реакция экзотермична, в отличие от конкурирующей реакции внедрения  $Ni^+$  по связи  $C-H$  (табл. 4). Другие авторы также показали, что  $Ni^+$  в реакциях с линейными алканами преимущественно внедряется по связи  $C-C$  [91].

Легкость расщепления  $C-C$ -связей алканов ионами  $Fe^+$ ,  $Ni^+$  и  $Co^+$  обусловлена большой энергией связей  $M+CH_3$  и  $M-CH_3$  в газовой фазе. Эти энергии близки к соответствующим величинам для связей  $M+H$  и  $M-H$  и даже превышают их (табл. 4). Таким образом, соотношение энергий этих связей в газовой фазе противоположно тому, которое проявляется в растворе. Различие в прочности связей в конденсированной и газовой фазах объясняют влиянием стерических факторов в насыщенных системах (раствор), приходящих к ослаблению связей  $M-C$  [93], а также возможностью стабилизации заряда под действием более поляризуемой, по сравнению с  $H$ , алкильной группы в ионных частицах в газовой фазе [83, 86, 89].

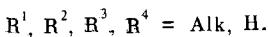
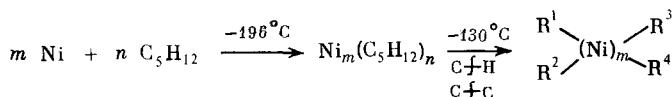
Следует подчеркнуть, что во всех случаях присоединение лиганда к металлу затрудняет расщепление  $C-C$ -связей даже в газовой фазе. Например, замена  $Fe^+$  на  $Fe(CO)^+$  [77] и  $Fe(CH_2)^+$  [84] сопровождается уменьшением доли  $C-C$ -расщепления. Более экранированный ион  $Fe(CH_3)^+$  совершенно неактивен по отношению к алифатическим угле-

водородам [85]. В реакциях ионов  $\text{FeH}^+$ ,  $\text{CoH}^+$ ,  $\text{NiH}^+$ ,  $\text{Co}(\text{CH}_3)^+$  с алканами участвуют исключительно C—H-связи [85, 92]. В противоположность иону  $\text{Ni}^+$ , 14-электронный комплекс  $(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}^+$  не расщепляет C—C-связи в углеводородах [86].

Таким образом, чем сильнее стерические препятствия, тем ниже способность атакующей частицы расщеплять связи C—C.

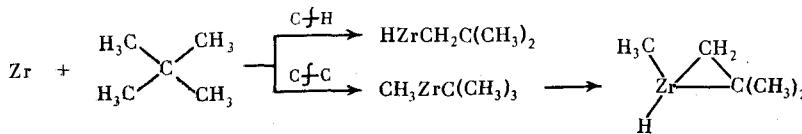
## 2. Расщепление C—C-связей малыми кластерами металлов

В работе [94] впервые было показано, что при соконденсации атомарного Ni и пентана при низкой температуре образуются очень активные малые кластеры Ni, которые реагируют с пентаном уже при  $-130^\circ\text{C}$ . При этом происходит окислительное присоединение алкана к атомам Ni по связям C—H и C—C:



Органические группы у атома Ni препятствуют дальнейшей агломерации кластеров.

Аналогичная картина наблюдалась при соконденсации атомов Zr с неопентаном или изобутаном [95]. Взаимодействие Zr с алканом приводило к образованию гетерогенных цирконийорганических поверхностных комплексов, которым авторы приписывают следующее строение:

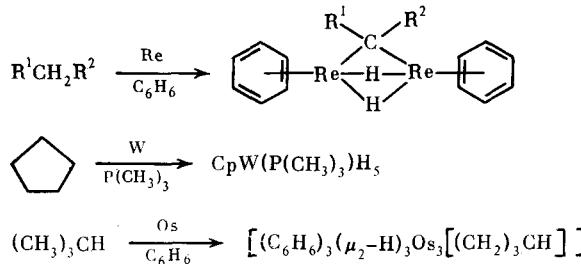


В настоящее время известно достаточно много других примеров парофазного синтеза систем подобного типа [96—101]. В литературе их называют по-разному: SMAD (Solvated Metal Atom Dispersion — получены методом дисперсии сольватированных атомов металлов) [33, 99—102], псевдометаллоорганические порошки [33], ультрадисперсные металлы [103], безлигандные кластеры [103], микрометаллокристаллиты [104] и др. На наш взгляд, наиболее удачным является название «малолигандные кластеры» [105], отражающее основное свойство этих систем.

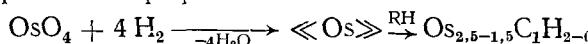
Малолигандные кластеры (МЛК) занимают промежуточное положение между компактным металлом и молекулярными кластерами, отличаясь от тех и других высоким содержанием поверхностных атомов с низкими координационными числами: у объемного металла нет лигандов, но доля поверхностных атомов невелика, а у молекулярных кластеров все атомы металла в основном насыщены лигандами. Высокое содержание поверхностных атомов с низкими координационными числами и определяет потенциальные возможности применения МЛК в катализе, в частности, для расщепления C—C-связей. Полученные путем парофазного синтеза МЛК никеля, представляют собой при обычных температурах частицы с диаметром 25—36 Å и выше (в зависимости от условий синтеза) [96]. По каталитической активности они превосходят традиционные Ni катализаторы гидрокрекинга [99, 101]. Эти системы могут быть использованы как в чистом виде, так и в виде частиц, нанесенных на неорганические носители, причем важной особенностью некоторых нанесенных МЛК является отсутствие дезактивирующего эффекта носителя [102]. Причины повышенной активности МЛК обсуждаются в [99]. Особенно высокую активность проявляют биметаллические МЛК [100, 101, 106]. Например, присутствие в  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  2,5 ат.-% Mn — металла, который сам по себе не активен в гидрокрекинге насыщенных углеводородов, увеличивает активность ката-

лизатора на 2 порядка [100]. Следует отметить, что промотирование гетерогенных платиновых катализаторов рением широко используется в промышленности [107].

Если соконденсация атомарного металла с алканом происходит в присутствии лиганда ( $P(CH_3)_3$ , бензол), то направление реакций существенно меняется: в этом случае превращения алканов происходят исключительно с участием C—H-связей. С другой стороны, стабилизирующее действие лиганда затрудняет агломерацию формирующейся металлоорганической частицы. Этот метод был использован для синтеза металлоорганических соединений [108, 109]:



Серьезным недостатком парофазного метода синтеза МЛК (особенно тяжелых металлов, наиболее перспективных в качестве катализаторов) является необходимость использования специального высоковакуумного оборудования. Поэтому была предпринята попытка синтеза катализаторов расщепления С—С-связей алканов на основе МЛК путем обычного восстановления соединения переходного металла в растворах, в условиях, исключающих дезактивацию формирующегося МЛК [105]. Было показано, что восстановление  $\text{OsO}_4$  в среде алкана или арена молекулярным водородом при 100—150°С в течение 3—15 ч или при 20°С в течение 3 суток приводит к образованию активных катализаторов гидрокрекинга парафинов:



Анализ спектров EXAFS доказывает, что пирофорные осмиеевые катализаторы, полученные таким образом, действительно представляют собой МЛК Os с диаметром частиц 7–12 Å (если синтез осуществлялся при 20° С) или 12–20 Å (при 150° С). Совокупность полученных данных по гидрированию и дейтерированию сухого катализатора и др. свидетельствует о том, что кластеры стабилизированы углеродсодержащими лигандами (по-видимому,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  и  $\text{C}\equiv\text{C}$ ). Методами EXAFS и XANES<sup>3</sup> установлено, что на каждый поверхностный атом Os приходится 0,39–0,64 атома С и расстояние Os—C составляет 2,11–2,19 Å [110].

По своим характеристикам полученные химическим путем МЛК Os близки к МЛК Ni и Co, синтезированным парофазным методом (табл. 5). Основным продуктом гидрирования всех этих МЛК является метан.

Осмиеевые МЛК значительно превосходят по активности как губчатый осмий, так и осмиеевую чернь. Последняя даже при 180° С заметно менее активна, чем осмиеевые МЛК при 100° С. При этом мелкие МЛК (10 Å) проявляют большую активность, чем более крупные [105]. Гидрокрекинг алканов и циклоалканов в присутствии осмиеевых МЛК эффективно протекает при 100—150° С и начальном давлении  $H_2$  50 атм. В этих условиях за 5—15 ч 1 моль катализатора превращает сотни моль углеводорода, катализатор может быть использован многократно без потери активности.

Приведем состав продуктов гидрокрекинга некоторых алканов и циклоалканов (в молях на моль превращенного RH) на осмииевых

<sup>3</sup> X-Ray Absorption Near Edge Structure или БТС РПС — ближняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения.

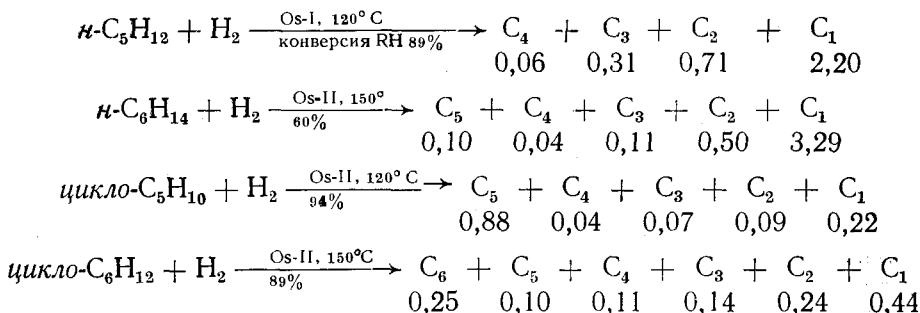
Таблица 5

МЛК	Брутто-состав	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Размер частиц, Å
Os (20° C)*	Os <sub>1,5</sub> CH <sub>0-2</sub>	34	7-12
Os (150° C)*	Os <sub>2,3-2,5</sub> CH <sub>0-2</sub>	46	12-20
Ni **	Ni <sub>2-9</sub> CH <sub>2-3</sub>	37-40	25-36
Co **	Co <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	—	18-24

\* Получен химическим синтезом.

\*\* Получен парофазным синтезом.

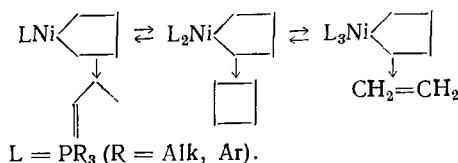
МЛК с размером частиц 10 Å (Os-I) и 20 Å (Os-II) (начальное давление  $H_2$  50 атм., время реакции 15 ч) [105]:



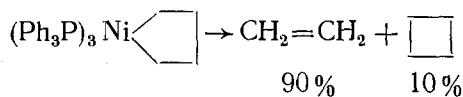
Продукты превращения  $\alpha$ -алканов, содержащих 5, 6, 8 или 18 атомов углерода (120—150° С, 15 ч) представлены полным набором низших алканов от  $C_1$  до  $C_{n-1}$ , причем на долю метана, этана и пропана приходится, как правило, 80—97 %. Все продукты крекинга  $\alpha$ -алканов имеют линейное строение. Циклопентан и метилцикlopентан в заметной степени подвергаются гидрогенолизу при 100° С. При 100—120° С гидрогенолиз циклопентана идет эффективно и достаточно селективно с образованием  $\alpha$ -пентана — продукта раскрытия цикла. В метилцикlopентане также происходит селективное раскрытие цикла с разрывом наименее экранированных связей и образованием 2- и 3-метилпентанов.

### 3. Расщепление С—С-связей в алкильных комплексах переходных металлов

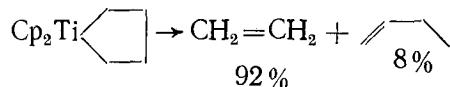
Предположение о расщеплении C—C-связей в промежуточных алкильных комплексах переходных металлов в газовой фазе (см. гл. II) позволяет хорошо объяснить огромный экспериментальный материал по реакциям алканов и циклоалканов с ионами металлов. Реакции такого типа удалось непосредственно наблюдать в растворах. Так, фосфиновые комплексы никелевых металлацикlopентанов претерпевают восстановительное элиминирование,  $\beta$ -гидридное элиминирование и C—C-расщепление [111]. Вклад каждого из этих процессов зависит от координационного числа атома Ni:



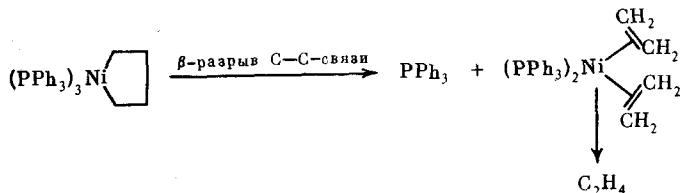
Трифенилфосфиновый комплекс Ni с наиболее высоким координационным числом распадается с образованием этилена и циклобутана:



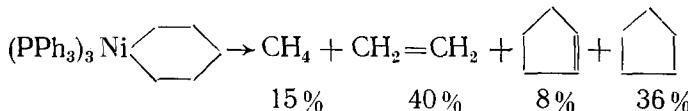
Из комплекса титанациклогептана также образуется в качестве основного продукта этилен:



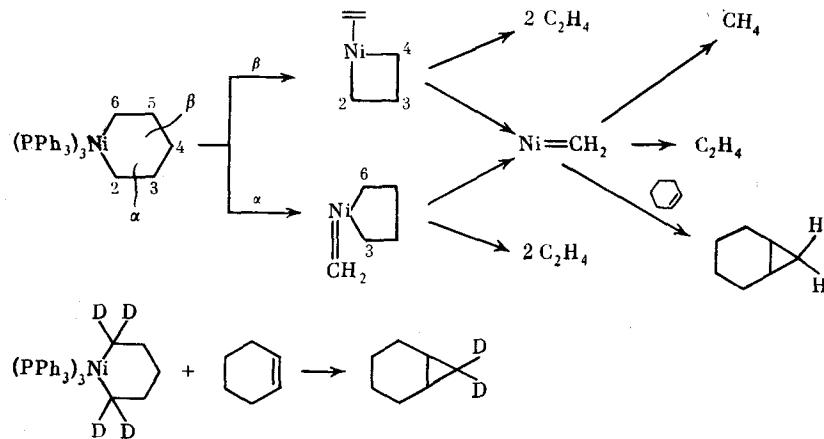
В обоих случаях реакция идет с промежуточным образованием *бис*-этиленовых комплексов [112]:



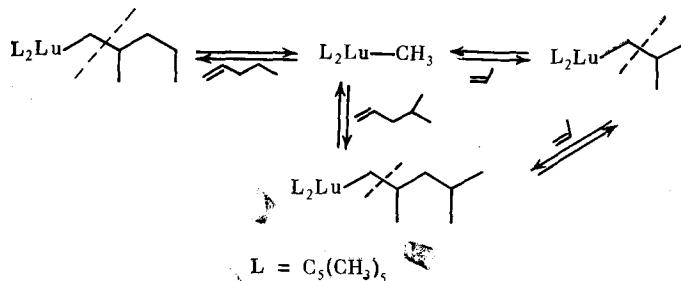
Расщепление C—C-связей наблюдалось также в Ni-циклогексане [111]:



Использование меченых дейтерием комплексов и применение ловушки (циклогексена) позволило доказать, что из двух возможных путей расщепления C—C-связей доминирующим является  $\alpha$ -элиминирование.



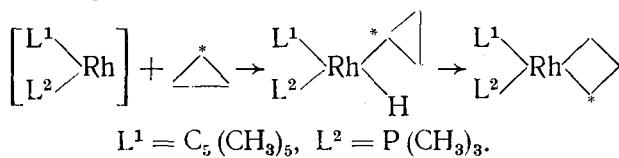
Реакция  $\beta$ -расщепления C—C-связей наблюдалась в алкильных комплексах лютения [113]. В этом случае реакции расщепления и образования C—C-связей обратимы:



Рассмотренные реакции, протекающие в растворе, моделируют  $\alpha$ - и  $\beta$ -расщепление C—C-связей в алкильных комплексах переходных металлов.

лов. Предположение о разрыве C—C-связи по схеме (2,б) получает, таким образом, экспериментальное подтверждение.

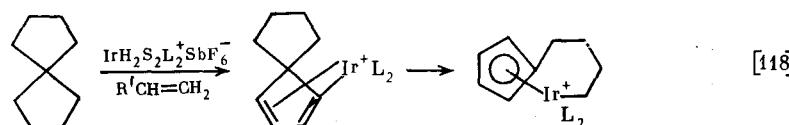
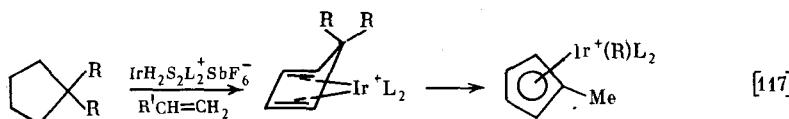
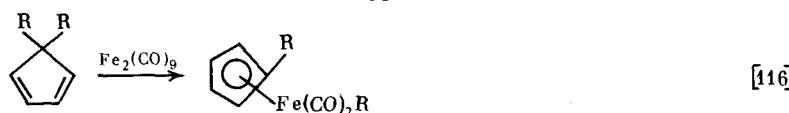
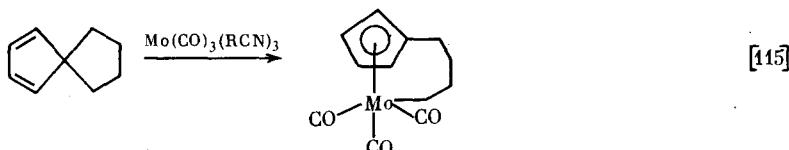
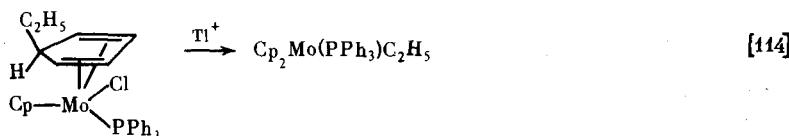
Описан и другой тип расщепления C—C-связи в циклопропильном производном Rh [56]:



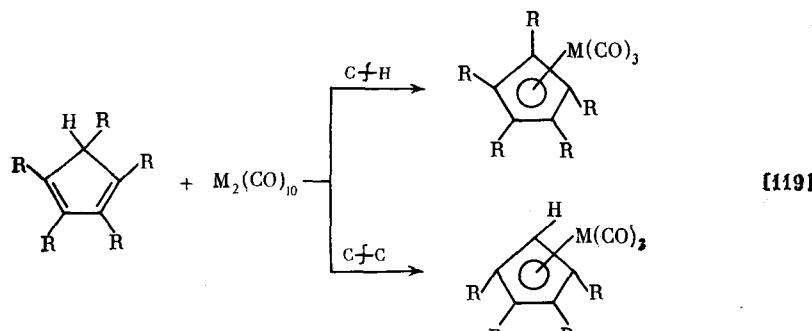
#### 4. Стехиометрические реакции расщепления $\sigma$ -связей C—C в углеводородах под действием комплексов переходных металлов в растворе

Ввиду того, что расщепление C—C-связей в алканах под действием атакующей частицы сильно затрудняется при увеличении стерических препятствий, случаи расщепления ординарных C—C-связей комплексами переходных металлов (даже стехиометрические реакции) чрезвычайно редки.

Примеры таких реакций [114—119] приведены ниже:



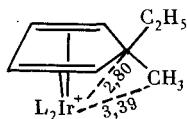
$R = CH, S = R_2CO, L = (n-FC_6H_4)_3P, R' = mpem-C_4H_9,$



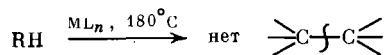
$R = CH_3, \text{ при } M = Mn \ C\text{-}H/C\text{-}C = 77:23;$   
при  $M = Re$  расщепления C—C-связи нет.

В приведенных примерах, как и в других подобных реакциях, движущей силой реакции является образование π-комплекса циклопентадиенильной ароматической системы, что дает дополнительный выигрыш энергии около 25 ккал/моль.

Интересно, что впервые агостическая C—C-связь была найдена [118] в комплексе



Исследованы также реакции алканов и циклоалканов с карбонильными и карбонилгидридными кластерами осмия и ирида, «голыми» кластерами висмута и другими кластерами [120]. Во всех случаях расщепление связи C—C в RH под действием  $ML_n$  при  $180^\circ\text{C}$  не наблюдалось.



$RH = \mu\text{-C}_6\text{H}_{14}$ , цикло- $\text{C}_5\text{H}_{10}$ , цикло- $\text{C}_5\text{H}_9\text{R}$ , цикло- $\text{C}_6\text{H}_{12}$  и др.,

$ML_n = \text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Bi}_4^{3-}$ ,  $\text{Bi}_5^{3-}$  и др.

Мюттертиз пришел к выводу, что применение карбонильных кластеров металлов в реакциях с участием алифатических углеводородов не представляется перспективным [120].

Имеется сообщение о том, что фрагментация алканов под действием  $\gamma$ -излучения замедляется в присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  и одновременно происходит образование комплексов  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CR}$ , где  $R = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$  [121].

## 5. Каталитическое расщепление C—C-связей в алканах и циклоалканах под действием систем циглеровского типа

Учитывая сильное пространственное экранирование атомов углерода C—C-связи, авторы [122, 123] сформулировали требования, которым должны удовлетворять способные активировать и расщеплять такие связи комплексы переходных металлов:

а) энергия связи переходный металл — углерод должна быть достаточно высокой, что в основном характерно для металлов высших периодов;

б) степень окисления металла должна быть низкой, т. е. металл должен быть способен к легкому окислительному присоединению;

в) комплекс должен иметь низкое координационное число, что обеспечивает наименьшие пространственные затруднения при атаке C—C-связи;

г) при атоме металла должны находиться лиганда малых размеров, создающие наименьшие пространственные препятствия (например,  $\text{H}$  и  $\text{CO}$ ).

Поскольку выполнение условий а—г будет благоприятствовать активации не только C—C-связей, но и более реакционноспособных связей C—H, сдвигу равновесия в сторону расщепления именно связей C—C по схеме (5) могло бы способствовать включение в сферу реакции дополнительного реагента, необратимо реагирующего с продуктом внедрения комплекса металла по этой связи. Таким реагентом мог быть, например, водород:

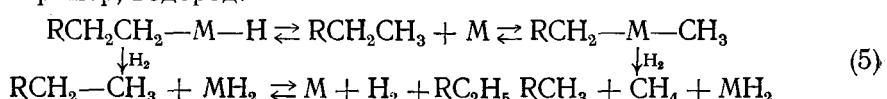


Таблица 6

Логарифмы констант равновесия реакций гидрокрекинга алканов и циклоалканов, вычисленные по данным [45]

Реакция	$K_p$ при $T$ , К		
	300	500	700
$C_2H_6 + H_2 \rightleftharpoons 2CH_4$	11,971	7,472	4,359
$C_6H_{14} + H_2 \rightleftharpoons CH_4 + C_5H_{12}$	10,267	6,399	4,634
$C_8H_{18} + H_2 \rightleftharpoons C_2H_6 + C_6H_{14}$	8,637	5,483	4,008
цикло- $C_5H_{10} + H_2 \rightleftharpoons C_5H_{12}$	7,157	3,374	1,341
цикло- $C_6H_{12} + H_2 \rightleftharpoons C_6H_{14}$	5,560	2,520	1,207

Существенно также, что гидрокрекинг насыщенных углеводородов является термодинамически выгодной реакцией (особенно при низких температурах, см. табл. 6).

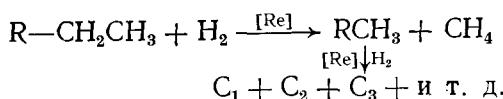
Итак, задача формулировалась следующим образом: исследовать возможность крекинга парафинов под действием  $H_2$  на катализаторах, которые удовлетворяют условиям а—г.

Испытание ряда соединений различных переходных металлов, преимущественно VI—VIII групп (карбонилы, карбонилгидриды, оксиды, галогениды) и систем на их основе показало, что карбонильные и карбонилгидридные комплексы рения  $Re_2(CO)_{10}$ ,  $Re_3H_3(CO)_{12}$ ,  $Re_4H_4(CO)_{12}$  в сочетании с алюминийорганическими соединениями  $(Al(C_2H_5)_3, (изо-C_4H_9)_2AlH)$  действительно способны активировать связи C—C в алканах и циклоалканах, таких как гексан, октан, циклопентан, метилцикlopентан, циклогексан, циклодекан и др., и катализировать их гидрогенолиз. Реакции протекают в среде соответствующего углеводорода при 150—180°С и начальном давлении  $H_2$  50 атм. При 180°С за несколько часов достигается конверсия, близкая к количественной, причем 1 моль соединения рения катализирует превращение сотен молей углеводорода (табл. 7).

Активность катализитической системы в существенной степени зависит от соотношения компонентов. Так, активность катализатора, образующегося при взаимодействии  $Re_2(CO)_{10}$  с  $(изо-C_4H_9)_2AlH$ , максимальна при атомном отношении  $Al : Re = 3$ , увеличение этого соотношения до 5,5 или уменьшение до 1,5 приводит к полной потере активности.

Катализатор, остающийся после удаления газообразных и жидких продуктов реакции, сохраняет свою активность и может вести гидрогенолиз следующих порций углеводорода. Отдельно взятые алюминий-органические соединения, так же как и комплексы рения ( $Re_2(CO)_{10}$ ,  $Re_3H_3(CO)_{12}$ ,  $Re_4H_4(CO)_{12}$ ,  $CpRe(CO)_3$ ,  $Na_2ReH_9$ ,  $Na_2ReH_9 + 18$ -краун-6) в отсутствие алюминийорганических соединений не обладают гидрокрекирующей активностью в отношении алканов (реакцию проводили при 180°С в течение 40 ч) [122, 123].

Основными продуктами превращений  $n$ -алканов на ранних стадиях реакции являются метан и линейные углеводороды, содержащие на один атом углерода меньше, чем в исходном парафине. Таким образом, в алканах первоначально в основном расщепляются концевые связи  $CH_2-CH_3$ :



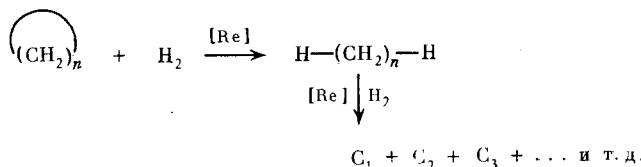
Первичными продуктами гидрокрекинга незамещенных циклоалканов являются преимущественно линейные алканы с тем же числом атомов углерода:

Таблица 7

Гидрогенолиз насыщенных углеводородов под действием систем на основе карбонильных комплексов рения и алюминийорганических соединений [122]

RH	Катализатор <sup>a</sup>	RH:AlR <sub>3</sub> : Re <sub>m</sub> L <sub>n</sub> , моль	T, °C	Время, ч	Конверсия RH		Продукты <sup>b</sup> , молей на моль прореагированного RH						
					%	моль/моль Re <sub>m</sub> L <sub>n</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Re <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> +A	100:6:1	180	3	77	77	2,81	0,53	0,28	0,17	0,16	—	—
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Re <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> +A	100:6:1	150	3	16	16	1,39	0,28	0,15	0,21	0,57	—	—
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Re <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> +A	100:6:1	180	5	65	65	1,56	0,30	0,16	0,16	0,18	0,18	0,22
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Re <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> +B	190:10:1	180	15	48	91	2,00	0,46 <sup>b</sup>	0,11	0,15	0,16	0,18	0,27
цикло-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	Re <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> +A	100:6:1	180	3	93	93	0,89	0,17	0,11	0,16	0,43	—	—
цикло-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	Re <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> +A	100:6:1	150	5	27	27	0,11	0,02	0,02	0,08	0,83	—	—
цикло-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	Re <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> +A	100:9:1	180	15	94	94	0,61	0,12	0,08	0,14	0,46	—	—
цикло-C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	Re <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> +A	200:12:1	180	15	84	168	0,98	0,16	0,13	0,07	0,58	—	—
цикло-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> CH <sub>3</sub> *	Re <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> +A	200:12:1	180	15	82	164	0,94	0,10	0,04	0,07	0,49	0,50	—
цикло-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> CH <sub>3</sub> *	Re <sub>3</sub> H <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> +A	200:9:1	180	15	82	164	1,14	0,12	0,04	0,08	0,18	0,40	—
цикло-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Re <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> +A	100:6:1	180	3	22	22	0,85	0,11	0,05	0,09	0,22	0,30	—
цикло-C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	Re <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> +B	26:9:1	180	15	78	21	0,93	0,69 <sup>b</sup>	0,06	0,06	0,05	0,04	0,04 <sup>Г</sup>

<sup>a</sup> A = изо-(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>AlH, B = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al; <sup>b</sup> всюду *n*-алканы, кроме случаев, отмеченных \*; <sup>b</sup> помимо углеводорода источником этана является (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub>Al; <sup>Г</sup> кроме того, образуются алканы C<sub>8</sub>(0,06), C<sub>9</sub>(0,14) и C<sub>10</sub>(0,14).



Кроме того, в продуктах превращения алканов и циклоалканов всегда присутствуют низшие углеводороды, образующиеся при дальнейшем ступенчатом гидрогенолизе. Их доля возрастает с увеличением конверсии исходного парафина.

Катализаторы представляют собой рентгеноаморфные нерастворимые пирофорные порошки, содержащие Re (70%), Al (16%), C (4—9%) и H (1—2%). Гидрирование катализаторов водородом при 100—200°С или их протолиз (под действием водных  $H_2SO_4$  и  $CH_3COOH$ ) приводят к выделению алканов  $C_1—C_5$  (в основном  $C_4—C_5$ ).

В ИК-спектрах катализаторов наблюдаются две слабые полосы поглощения при  $1900$  и  $2025$   $\text{см}^{-1}$ , отнесенные к колебаниям связей  $\text{Re}-\text{H}$ . Анализ спектров EXAFS  $L_{\text{III}}$ -края рения показал, что каждый атом  $\text{Re}$  связан с 2—3 атомами углерода (расстояние  $\text{Re}-\text{C}$  равно  $2,18$   $\text{\AA}$ ) и с 1—2 атомами металла (длина связи  $\text{Re}-\text{M}$  составляет  $2,6$ — $2,7$   $\text{\AA}$ ,  $\text{M}=\text{Re}$  или  $\text{Al}$ ). Таким образом, есть основание полагать, что полученные катализитические системы представляют собой металлоорганические гидридные комплексы рения [122, 123].

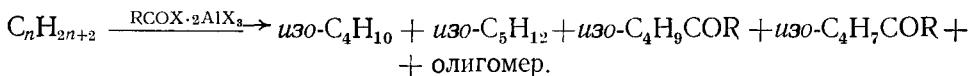
### III. НОВЫЕ СУПЕРКИСЛОТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ — ЭФФЕКТИВНЫЕ РЕАГЕНТЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ АЛКАНОВ И ЦИКЛОАЛКАНОВ

Основность алканов низка, и поэтому скорость их превращений под действием даже сильных протонных и аprotонных кислот при 20° С чрезвычайно мала [43, 44, 124—126].

В поисках эффективных электрофильтных катализаторов превращений парафинов мы обратились к хорошо известным комплексам Фриделя—Крафтса  $RCOX \cdot AlX_3$  [127—132]. При комнатной температуре они, так же как и галогениды алюминия, неактивны в реакциях с алканами [124]. Однако молекула галоидангирида содержит 2 потенциально нуклеофильных центра  $X-C(R)=O$  и только один из них принимает участие в формировании комплекса  $RCOX \cdot AlX_3$ . Оказалось, что добавление еще одного моля  $AlX_3$  к классическим системам  $RCOX \cdot AlX_3$  вызывает скачкообразное изменение их свойств, превращая инертные к парафинам комплексы в активнейшие реагенты, превосходящие по реакционной способности не только кислоты Льюиса и системы на их основе, но и, как правило, сильнейшие протонные суперкислоты. Такого рода комплексы получили название аprotонных органических суперкислот (АОС) [27, 28, 133].

## 1. Крекинг *n*-алканов

Комплексы  $\text{RCOX} \cdot 2\text{AlX}_3$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ ) при  $20^\circ\text{C}$  исключительно легко реагируют с  $n$ -алканами  $\text{C}_{10} - \text{C}_{18}$ . При этом происходит крекинг последних с образованием одних и тех же основных продуктов [133, 134].



Для алканов с  $n$  от 5 до 18 конверсия за 30 мин при 20°С достигает 100%. Образующиеся олигомеры — разветвленные полиненасыщенные углеводороды с молекулярной массой 700—800.

Изобутан, изопентан и олигомерные продукты также образуются при действии на алканы других катализаторов на основе галогенидов

Конверсия в продукты крекинга, %

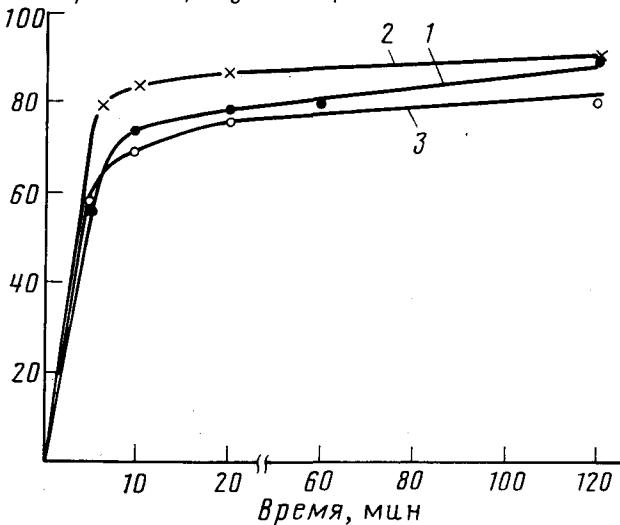


Рис. 1. Крекинг *н*-алканов  $C_8$ – $C_{18}$  под действием комплекса  $CH_3COBr \cdot 2AlBr_3$  в растворе  $CH_2Br_2$  ( $20^\circ C$ ,  $[CH_3COBr] = 0,28$  моль/л); при соотношениях: 1 —  $C_8H_{18} : CH_3COBr \cdot 2AlBr_3 = 10 : 1$ ; 2 —  $C_{12}H_{26} : CH_3COBr \cdot 2AlBr_3 = 5 : 1$ ; 3 —  $C_{18}H_{38} : CH_3COBr \cdot 2AlBr_3 = 3 : 1$  [133]

Конверсия в продукты крекинга, %

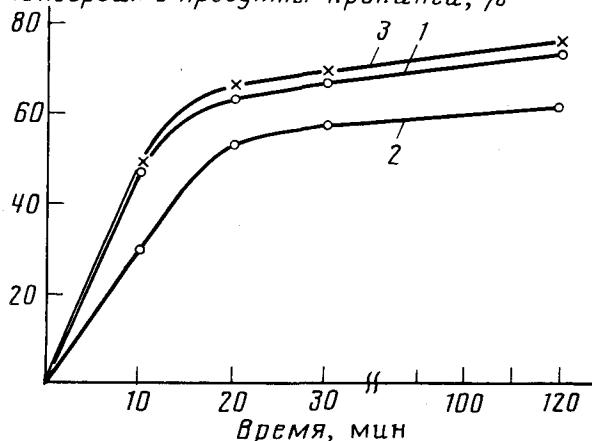


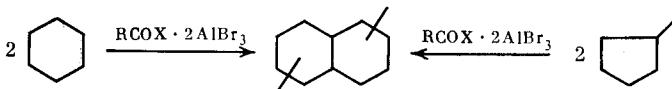
Рис. 2. Крекинг *н*-алканов  $C_8$ – $C_{18}$  под действием комплекса  $CH_3COBr \cdot 2AlCl_3$  в растворе  $CH_2Br_2$  ( $20^\circ C$ ,  $[CH_3COBr] = 0,43$  моль/л); при соотношениях: 1 —  $C_8H_{18} : CH_3COBr \cdot 2AlCl_3 = 10 : 1$ ; 2 —  $C_{12}H_{26} : CH_3COBr \cdot 2AlCl_3 = 5 : 1$ ; 3 —  $C_{18}H_{38} : CH_3COBr \cdot 2AlCl_3 = 3 : 1$  [133]

алюминия, однако такие реакции протекают в совершенно других условиях [124–126].

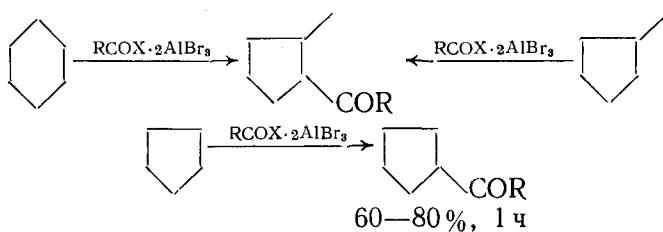
Особенно высока скорость катализитического крекинга *н*-алканов в растворе. Так, в присутствии комплекса  $CH_3COBr \cdot 2AlBr_3$  (VIII) в  $CH_2Br_2$  конверсии алканов  $C_8$ – $C_{18}$  в продукты крекинга при комнатной температуре уже за 10 мин достигают 70–85%, в присутствии комплекса  $CH_3COX \cdot 2AlCl_3$  (IX) за 20 мин — 57–70% (рис. 1, 2). Такие высокие скорости крекинга не наблюдаются даже при использовании самых активных протонных суперкислотных систем, что позволяет отнести АОС, и в первую очередь (VIII), к самым активным из известных катализаторов фрагментации *н*-алканов. Однако число катализитических циклов не превышает 15 и снижается с ростом длины углеродной цепи алкана. Циклододекан ведет себя по отношению к комплексам  $RCOX \cdot 2AlX_3$  аналогично. При комнатной температуре очень легко происходит его крекинг с образованием тех же основных продуктов.

## 2. Окислительное сочетание и ацилирование циклоалканов $C_5$ — $C_6$

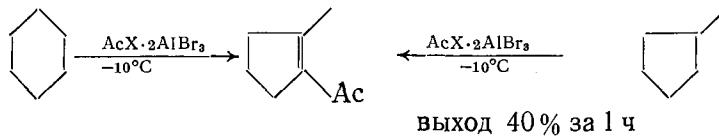
Апротонные органические суперкислоты активно реагируют с 5- и 6-членными циклоалканами при  $20^\circ\text{C}$  и более низких температурах [27]. Реакции протекают по одному из трех указанных ниже направлений, причем в некоторых случаях выходы продуктов достаточно высоки. В отсутствие растворителя в избытке циклоалкана происходит окислительное сдвоивание циклогексана или метилцикlopентана с образованием диметилдекалинов (в основном 2,6- и 2,7-изомеров):



(соотношение  $\text{RH} : (\text{VIII}) = 12 : 1$ , при  $20^\circ\text{C}$  за 1 ч конверсия 100%). Увеличение концентрации электрофильного агента подавляет этот процесс и благоприятствует ацилированию циклоалканов. Для цикlopентана ацилирование является единственным направлением при любых условиях.



При дальнейшем увеличении концентрации ацилирующего агента, т. е. в его избытке, при снижении температуры удается осуществить дегидроацилирование циклогексана или метилцикlopентана:



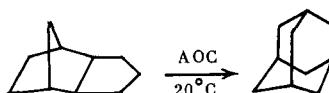
## 3. Изомеризация $\text{n}$ -алканов $C_4$ — $C_6$ в изоалканы и насыщенных трицикланов в адамантан и его гомологи

Комплекс (VIII) катализирует изомеризацию  $\text{n}$ -бутана в изобутан при  $20^\circ\text{C}$  [134, 135]. При соотношении  $\text{n-C}_4\text{H}_{10} : (\text{VIII}) = 11$  равновесная концентрация изобутана достигается уже через 3 ч, причем селективность изомеризации составляет 90% (на более ранних стадиях  $\sim 100\%$ ). По активности комплекс (VIII) не имеет себе равных среди всех известных катализаторов изомеризации  $\text{n}$ -бутана, включая сильнейшие протонные суперкислоты. Комплекс IX, хотя он и менее активен, чем (VIII), также активнее известных катализаторов на основе  $\text{AlX}_3$ .

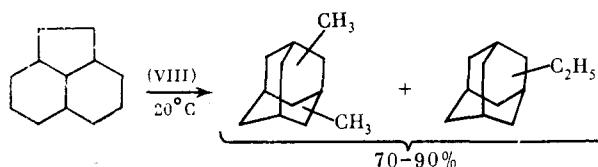
Крекинг  $\text{n}$ -пентана и  $\text{n}$ -гексана, в отличие от высших алканов, под действием апротонных органических суперкислот в среде  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  имеет индукционный период, в течение которого происходит быстрая и селективная изомеризация  $\text{n}$ -пентана в 2-метилбутан, а  $\text{n}$ -гексана — в смесь всех четырех возможных изогексанов [136]. Выходы изоалканов в присутствии (VIII) и (IX) достигают 55—75% за 15—60 мин и 50—60% за 90—120 мин соответственно при практически полном отсутствии фрагментации.

Апротонные органические суперкислоты эффективно катализируют синтез адамантана и его производных из изомерных насыщенных трицикланов. Так, они инициируют изомеризацию триметиленнорборнана

в адамантан [134]:

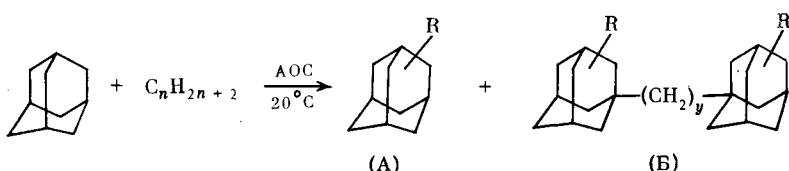


Комплекс (VIII) является также наиболее эффективным из всех известных катализаторов изомеризации пергидроацена или изомерных ему трицикличес  $C_{12}H_{20}$  в смесь диметил- и этиладамантанов с преобладанием 1-этиладамантана [137]. При  $20^{\circ}\text{C}$  уже за 5—12 мин исходные углеводороды превращаются количественно.



#### 4. Алкилирование адамантана $\alpha$ -алканами

Алкилирование адамантана ( $\text{AdH}$ )  $\alpha$ -алканами — перспективный путь получения алкиладамантанов ( $\text{AdAlk}$ ), применение которых в виде индивидуальных соединений или в смесях представляет значительный интерес [138]. Известные методы алкилирования  $\text{AdH}$  малоэффективны и вообще не пригодны для синтеза высших  $\text{AdAlk}$  [138—141]. Недавно найдено, что  $\alpha$ -алканы исключительно легко алкилируют  $\text{AdH}$  в присутствии АОС при  $20^{\circ}\text{C}$  [134, 142]. При использовании стехиометрических количеств комплексов конверсия  $\text{AdH}$  достигает 90—100% за 20 мин. В условиях катализа ( $\text{AdH} : (\text{VIII}) = 8 : 1$ ) реакции с алканами  $C_8—C_{18}$  заканчиваются через 3 ч с суммарным выходом  $\text{AdAlk}$  110—220 мас.% в расчете на адамантан. Продукты реакций представляют собой в основном соединения двух типов: (А) — с одним адамантановым циклом при общем числе атомов углерода  $m$  от 11 до 33 и (Б) — с  $m$  от 23 до 51.

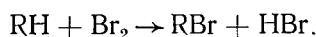


$n = 6—18$ ;  $R$  — один или несколько радикалов.

Кроме высоких скоростей алкилирования и выходов  $\text{AdAlk}$  к достоинствам метода следует отнести возможность регулирования состава образующихся смесей в отношении содержания высших и низших гомологов и соотношенияmono- и поли- $\text{AdAlk}$ .

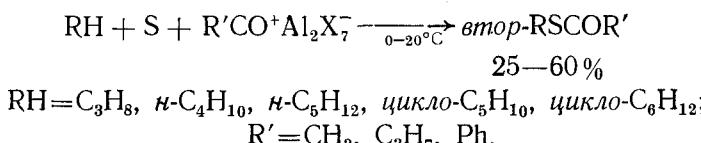
#### 5. Функционализация алканов и циклоалканов

Одностадийная функционализация парафинов — перспективный путь прямого синтеза органических соединений из доступного углеводородного сырья [14, 15]. Комплексы (VIII) и (IX) эффективно катализируют ионное бромирование  $\alpha$ -алканов  $C_4—C_7$ , цикlopентана, циклогексана, trimетиленнорборнана и других соединений при  $-20\div +20^{\circ}\text{C}$  с образованием исключительно или преимущественно mono-бромидов с высокими выходами: 55—370 мас.% на комплекс (IX) и 110—910 мас.% на (VIII) [143].

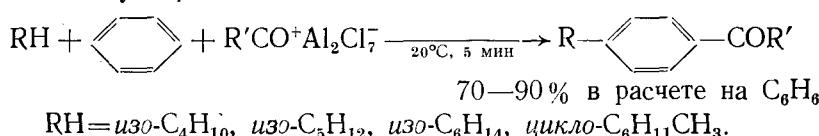


Максимальный выход  $RBr$  в расчете на  $Br_2$  составляет 75%, бромирование не осложнено фрагментацией. Монобромиды, образующиеся из алканов, представляют собой смеси изомеров; из циклогексана и цикlopентана образуются индивидуальные алкилциклобромиды, что может представить интерес для синтеза. До работы [143] ионное бромирование  $\alpha$ -алканов описано не было, а для простых изо- и циклоалканов оно было неэффективно [144, 145].

О больших потенциальных возможностях АОС свидетельствуют и другие реакции функционализации алканов, происходящие в их присутствии. К ним относится реакция одностадийного синтеза сераорганических соединений из алканов (или циклоалканов) и элементарной серы:

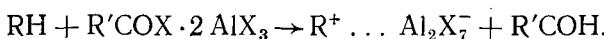


Другой пример — реакция алкилирования и ацилирования бензола в одну стадию с образованием алкилированных ароматических кетонов. Алкилирующими агентами являются изоалканы и циклоалканы с третичным атомом углерода:

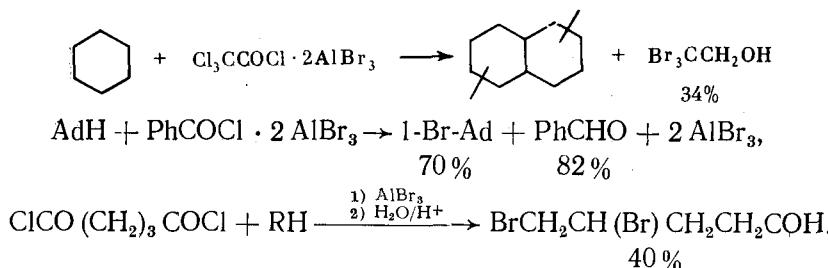


## 6. Насыщенные углеводороды — восстановители галогенацилов в присутствии $AlBr_3$

В реакциях комплексов  $RCOX \cdot 2AlX_3$  с насыщенными углеводородами последние выступают в качестве восстановителей, превращая галогенангидриды, входящие в состав этих комплексов, первоначально в альдегиды:



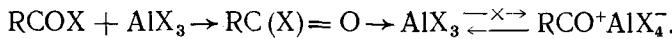
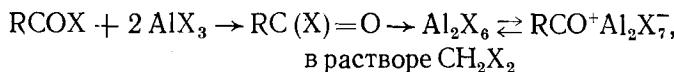
Ниже приведены примеры восстановления галогенацилов под действием насыщенных углеводородов в присутствии галогенидов алюминия ( $20^\circ C$ , 1 ч). В некоторых случаях параллельно с восстановлением происходит обмен галогенами [134, 146].



## 7. Природа суперкислотных свойств комплексов $RCOX \cdot 2AlX_3$

Для того чтобы понять причину необычно высокой активности комплексов  $RCOX \cdot 2AlX_3$ , качественно отличающую их от известных комплексов  $RCOX \cdot AlX_3$ , изучали строение комплексов  $RCOX \cdot 2AlX_3$  (VIII) и (IX) и комплексов в  $RCOX \cdot AlX_3$  (X) в твердой фазе и в растворах методами ЯКР, ЯМР (на ядрах  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{27}Al$ ,  $^{17}O$ ) и колебательной спектроскопии [134, 147, 148]. Установлено, что в твердом состоянии все они представляют собой ионные соли ацилия, различающиеся лишь

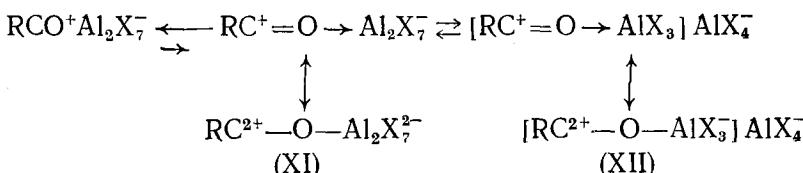
строением анионов:  $\text{RCO}^+\text{Al}_2\text{X}_7^-$  для (VIII) и (IX) и  $\text{RCO}^+\text{AlX}_4^-$  для (X). В растворе (в  $\text{CH}_2\text{X}_2$ ) (VIII) и (IX) представляют собой равновесные смеси солей ацилия  $\text{RCO}^+\text{Al}_2\text{X}_7^-$  и донорно-акцепторных комплексов  $\text{RC}(\text{X})=\text{O}\rightarrow\text{Al}_2\text{X}_6$ , в то время как комплексы (X) существуют исключительно в виде координационных комплексов  $\text{RC}(\text{X})=\text{O}\rightarrow\text{AlX}_3$ :



Чтобы ответить на вопрос, любая ли соль ацилия, будучи генерированной в растворе, способна при  $20^\circ\text{C}$  реагировать с парафинами или же активность комплексов ацилия  $\text{RCO}^+\text{Al}_2\text{X}_7^-$  связана с наличием в их составе димерного аниона, необходимо было синтезировать две соли ацилия, различающиеся лишь анионом (одну с мономерным, вторую — с димерным анионом) и сравнить их реакционную способность. Эта задача была решена на примере двух пар комплексов: 1)  $\text{AcF}\cdot\text{SbF}_5$  и  $\text{AcF}\cdot2\text{SbF}_5$  (образующих в растворе  $\text{SO}_2$  соли ацилия  $\text{Ac}^+\text{SbF}_6^-$  и  $\text{Ac}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$  соответственно) и 2)  $\text{MesCOBr}\cdot\text{AlBr}_3$  и  $\text{MesCOBr}\cdot2\text{AlBr}_3$  (существующих в  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  исключительно в виде ионных солей  $\text{MesCO}^+\text{AlBr}_4^-$  и  $\text{MesCO}^+\text{Al}_2\text{Br}_7^-$  соответственно,  $\text{Mes} = 2,4,6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) [134, 149]. Лишь соли ацилия, содержащие димерный анион, проявляли суперкислотные свойства в реакциях с алканами и циклоалканами, а соли ацилия с мономерным анионом при  $20^\circ$  были неактивны.

Можно ли связать столь резкое различие в активности солей  $\text{RCO}^+\text{AlBr}_4^-$  и  $\text{RCO}^+\text{Al}_2\text{Br}_7^-$  с разной степенью электрофильности катионов ацилия в них? С одной стороны действительно, нуклеофильность аниона  $\text{AlBr}_4^-$  выше, чем аниона  $\text{Al}_2\text{Br}_7^-$  [150]. Но с другой стороны существенное различие в реакционной способности рассматриваемых солей, по-видимому, должно сопровождаться и заметным различием спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ , весьма чувствительных к изменению электронной плотности. Однако спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  этих солей практически идентичны, что делает сомнительным предположение о разной электрофильности катионов ацилия, связанных с мономерным и димерным анионами [134, 149].

Заслуживает серьезного внимания предположение о том, что в растворах комплексов  $\text{RCO}^+\text{Al}_2\text{X}_7^-$  существует сильно смещено влево равновесие между солями ацилия и более электрофильными комплексами, в которых катионы  $\text{RCO}^+$  координированы с льюисовой кислотой [149]. Очевидно, что такая координация должна приводить к появлению более электрофильных катионов, которые в предельном случае могут быть представлены как дикатионы ацилия со структурами (XI) или (XII):

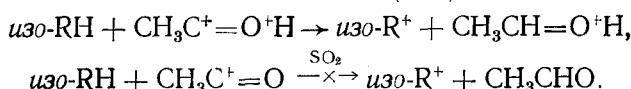
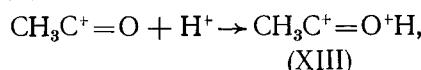


Последние, вероятно, присутствуют в очень малой концентрации и не могут быть зафиксированы обычными спектральными методами, но именно они, по-видимому, ответственны за необычно высокую активность комплексов  $\text{RCOX}\cdot2\text{AlX}_3$  — аprotонных органических суперкислот [149].

Впервые предположение о важной роли комплексов галоидных ацилов с двумя молями  $\text{AlX}_3$  типа  $\text{RC}(\text{X}\rightarrow\text{AlX}_3)=\text{O}\rightarrow\text{AlX}_3$  в реакции ацилирования аренов было высказано еще в 1962 г. [151]. Недавно появилось сообщение [152] о том, что методом ЯМР удалось зафиксировать образование комплекса  $\text{CH}_3\text{C}(\text{Cl}\rightarrow\text{AlCl}_3)=\text{O}\rightarrow\text{AlCl}_3$  в системе  $\text{AcCl} - n$  молей  $\text{AlCl}_3$  в растворе  $\text{SO}_2$ . Однако отнесение спектральных данных,

сделанное в этой работе, противоречит общепринятым и представляется ошибочным. Таким образом, комплексы типа (XI) или (XII) экспериментально наблюдать пока не удавалось.

По-видимому, существует прямая аналогия между комплексами типа (XI) или (XII) и постулированной Ола и соавт. [153] протосольватированной формой катиона ацилия (XIII), образующейся в среде протонной суперкислоты. Авторы этой работы предполагают, что именно протосольватированные катионы ацилия (XIII) ответственны за перенос гидрид-иона от изобутана к катиону ацилия, который осуществляется в среде простонной суперкислоты. В апротонном растворителе ( $\text{SO}_2$ ), где ион (XIII) образоваться не может, перенос гидрид-иона от изобутана не наблюдается:



Протонная сольватация катионов, в состав которых входят атомы со свободной электронной парой, представляет собой достаточно общее явление [154—156]. Недавно сообщалось об образовании дикатионов  $\text{H}_4\text{O}^{2+}$  и  $\text{H}_4\text{S}^{2+}$  [155, 156].

Говоря об аналогии между постулированными комплексами типа (XI) или (XII) и протосольватированной формой катиона ацетиля (XIII), следует отметить существенно большую активность первых из них. Комpleксы типа XIII инертны по отношению к  $\text{n}$ -алканам [157, 158], тогда как системы  $\text{RCOX} \cdot 2\text{AlX}_3$  реагируют с ними с высокими скоростями. Поэтому возможное наличие примесей протонсодержащих соединений в системах  $\text{RCOX} \cdot 2\text{AlX}_3$  (за счет следов воды или деструкции комплексов) не может быть причиной высокой активности этих систем, т. е. их действительно следует рассматривать как апротонные органические суперкислоты.

\* \* \*

В последние 20 лет термин «парафины» все более и более утрачивает свой первоначальный смысл.

Металлокомплексная активация инертных  $\sigma$ -связей ( $\text{H}-\text{H}$ ,  $\text{Si}-\text{H}$ ,  $\text{Si}-\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{H}$ ) дала мощный импульс развитию химии инертных молекул. На очереди дня стоит проблема металлокомплексной активности  $\text{C}-\text{C}$ -связей в алканах. Хотя до сих пор нет ни одного примера расщепления таких связей на хорошо охарактеризованных комплексах переходных металлов, совокупность приведенных в обзоре данных и предварительные результаты, полученные на системах циглеровского типа, по-видимому, свидетельствуют о возможности подобных реакций.

Создание «низкотемпературных» реагентов и катализаторов превращений неактивированных насыщенных углеводородов свидетельствует, по-видимому, о больших неисчерпанных возможностях в этой области. Перспективной является разработка химических методов синтеза активных катализаторов расщепления  $\text{C}-\text{C}$ -связей на основе мало-лигандных кластеров и, в первую очередь, гетероядерных МЛК на носителях, сохраняющих все достоинства систем Клабунде, полученных методом парофазного синтеза.

С другой стороны, доступность комплексов  $\text{RCOX} \cdot 2\text{AlX}_3$ , удобство работы с ними, возможность эффективного осуществления в их присутствии широкого круга селективных превращений алканов и циклоалканов при комнатной температуре дают основания рассматривать открытие суперкислот этого типа как принципиально новый этап в низкотемпературной химии парафинов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гольдшлэгер Н. Ф., Тябин М. Б., Шилов А. Е., Штейнман А. А.//Журн. физ. химии. 1969. Т. 47. С. 2147.
2. Shilov A. E. Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes. Dordrecht: Reidel, 1985.
3. Григорян Э. А.//Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 347.
4. Bergman R. G.//Science. Washington. D. C. 1984. V. 223. P. 902.
5. Halpern J.//Inorg. Chim. Acta. 1985. V. 100. P. 41.
6. Crabtree R. H.//Chem. Revs. 1985. V. 85. P. 245.
7. Рудаков Е. С. Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах. Киев: Наук. думка, 1985.
8. Rothwell I. P.//Polyhedron. 1985. V. 4. P. 177.
9. Ephritikhine M.//New J. Chem. 1986. V. 10. P. 9.
10. Deem M. L.//Coord. Chem. Rev. 1986. V. 74. P. 101.
11. Mimoun H.//New J. Chem. 1987. V. 11. P. 513.
12. Соловейчик Г. Л.//Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 277, 729.
13. Шилов А. Е., Шульгин Г. Б.//Там же. 1987. Т. 56. С. 754.
14. Activation and Functionalization of Alkanes. Ed. C. L. Hill. N. Y.: Wiley, 1989.
15. New J. Chem. 1989. V. 13. Special Issue: Alkane Activation and Functionalization.
16. Olah G. A., Lukas J.//J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 2227, 4739.
17. Olah G. A., Halpern Y., Shen J., Mo Y. K.//Ibid. 1973. V. 95. P. 4960.
18. Olah G. A.//Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1973. V. 12. P. 173.
19. Olah G. A., Prakash G. K. S., Sommer J.//Superacids. N. Y.: Wiley-Intersci., 1985.
20. Olah G.//Acc. Chem. Res. 1987. V. 20. P. 422.
21. Bickel A. F., Gaasbeck G. J., Hogeveen H. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1967. P. 634.
22. Hogeveen H., Bickel A. F.//Ibid. 1967. P. 635.
23. Fabre P. L., Devynck J., Tremillon B.//Chem. Revs. 1982. V. 82. P. 591.
24. Herlem M.//Pure Appl. Chem. 1977. V. 49. P. 107.
25. Mahan J. E., Norell J. R.//3839489 США/C. A. 1975. V. 82, 88376.
26. Dalavarenne S., Simon M., Sommer J.//J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 383.
27. Akhrem I. S., Orlinkov A. V., Mysov E. I., Vol'pin M. E.//Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. P. 3891.
28. Vol'pin M. E., Akhrem I. S.//Proc. V Symp. on Relation between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Novosibirsk. VNV Sciences Press P. V. Utrecht. 1986. P. 139.
29. Somorjai G. A.//Science. Washington. D. C. 1978. V. 201. P. 489.
30. Somorjai G. Chemistry in Two Dimensions. N. Y.: Cornell University Press. Ithaca, 1981.
31. Pines A. H. The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions. N. Y.: Acad. Press, 1981.
32. Muetterties E. L.//Chem. Soc. Rev. 1982. V. 11. P. 83.
33. Davis S., Klabunde K. J.//Chem. Revs. 1982. V. 82. P. 153.
34. Tailored Metal Catalysts/Ed. by Y. Iwasawa. Netherlands: Reidel, 1985.
35. Saillard J.-Y., Hoffmann R.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 2006.
36. Characterisation of Catalysts/Ed. by J. M. Thomas, R. M. Lambert. Chichester: Wiley-Intersci., 1980.
37. Thomas J. M.//Pure Appl. Chem. 1988. V. 60. P. 1517.
38. Boudart M., Djéga-Mariadassou G.//Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions. Princeton: Princeton University Press, 1984. Ch. 5.
39. J. Chim. Phys. Special issue. 1981. V. 78. № 11.
40. Engstrom J. R., Goodman D. W., Weinberg W. H.//J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 8305.
41. Halpern J.//Adv. Chem. Ser. 1966. V. 70. P. 1.
42. Halpern J.//Discuss. Faraday Soc. 1968. V. 7. P. 46.
43. Asinger F. Paraffins Chemistry and Technology. N. Y.: Pergamon Press, 1965.
44. Химия нефти и газов/Под ред. В. А. Проскурякова, А. Е. Драбкина. Л.: Химия, 1981.
45. Жоров Ю. М.//Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа. М.: Химия, 1985. С. 402.
46. Охлобыстин О. Ю. Перенос электрона в органических реакциях. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1974.
47. Lewis I. C., Singer L. S.//J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 2712.
48. Vaska L.//Acc. Chem. Res. 1968. V. 1. P. 335.
49. James B. R. Homogeneous Hydrogenation. N. Y.: John Wiley, 1973.
50. Halpern J.//J. Organomet. Chem. 1980. V. 200. P. 133.
51. Speier J. L.//Adv. Organom. Chem. 1979. V. 17. P. 407.
52. Лукевич Э. Я.//Успехи химии. 1977. Т. 46. С. 507.
53. Graham W. A. G.//J. Organom. Chem. 1986. V. 300. P. 81.
54. Periana R. A., Bergman R. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 7322.
55. Ghosh C. K., Grahaum W. A. G.//Ibid. 1987. V. 109. P. 4726.
56. Jones W. D., Maguire J. A.//Organometallics. 1987. V. 6. P. 1301.
57. Jones W. D., Feher F. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 4814.
58. Crabtree R. H., Parnell C. P., Uriarte R. J.//Organometallics. 1987. V. 6. P. 696.
59. Felkin H., Fillebeen-Khan T., Gault Y. et al.//Tetrahedron Lett. 1984. P. 1279.

60. Nemeth S., Jenson C., Binamira-Soriaga E., Kaska W. C./*Organometallics*. 1983. V. 2. P. 1442.
61. Chetcuti P. A., Hawthorne M. F./*J. Amer. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 942.
62. Hackett M., Whitesides G. M./*Ibid.* 1988. V. 110. P. 1449.
63. Ахрем И. С., Чистовалова Н. М., Вольгин М. Е./*Успехи химии*. 1983. Т. 52. С. 953.
64. Curtis M. D., Epstein P. S./*Adv. Organomet. Chem.* 1981. V. 19. P. 213.
65. Гордон А., Форд Р./*Спутник химика*. М.: Мир, 1976. С. 134.
66. Pedley J. M., Naylor R. D., Kirby S. P./*Thermochemical Data of Organic Compounds*. L.: Chapman and Hall, 1986.
67. Finke R. G., Hay B. P./*Inorg. Chem.* 1984. V. 23. P. 3041.
68. Connor J. A., Zafarani-Moattar M. T., Bickerton J. et al./*Organometallics*. 1982. V. 1. P. 1160.
69. Mondal J. H., Blake D. M./*Coord. Chem. Rev.* 1982. V. 47. P. 232.
70. Al-Takhin G., Connor J. A., Skinner H. A./*J. Organomet. Chem.* 1983. V. 259. P. 313.
71. Тельной В. И., Рабинович И. Б./*Успехи химии*. 1977. Т. 46. С. 1337.
72. Bruno J. W., Stecher H. A., Morss L. R. et al./*J. Amer. Chem. Soc.* 1986. V. 108. P. 7275.
73. Ziegler T., Tschinke V., Becke A./*Ibid.* 1987. V. 109. P. 1351.
74. Periana R. A., Bergman R. G./*Ibid.* 1986. V. 108. P. 7346.
75. Allison J., Freas R. B., Ridge D. P./*Ibid.* 1979. V. 101. P. 1332.
76. Freas R. B., Ridge D. P./*Ibid.* 1980. V. 102. P. 7129.
77. Larsen B. S., Ridge D. P./*Ibid.* 1984. V. 106. P. 1912.
78. Armentrout P. B., Beauchamp J. L./*Ibid.* 1980. V. 102. P. 1736; 1981. V. 103. P. 6628.
79. Halle L. F., Houriet R., Kappes M. M. et al./*Ibid.* 1982. V. 104. P. 6293.
80. Radecki R. D., Allison J./*Organometallics*. 1986. V. 5. P. 4110.
81. Wise M. B., Jacobson D. B., Freiser B. S./*J. Amer. Chem. Soc.* 1985. V. 107. P. 6744.
82. Jacobson D. B., Freiser B. S./*Ibid.* 1983. V. 105. P. 5197.
83. Mandich M. L., Halle L. F., Beauchamp J. L./*Ibid.* 1984. V. 106. P. 4403.
84. Jacobson D. B., Freiser B. S./*Ibid.* 1985. V. 107. P. 4373.
85. Jacobson D. B., Freiser B. S./*Ibid.* 1984. V. 106. P. 3891.
86. Armentrout P. B., Beauchamp J. L./*Ibid.* 1981. V. 103. P. 784.
87. Allison J., Ridge D. P./*Ibid.* 1976. V. 98. P. 7445; 1979. V. 101. P. 4998.
88. Halle L. F., Armentrout P. B., Beauchamp J. L./*Organometallics*. 1982. V. 1. P. 963.
89. Georgiadis R., Fisher E. R., Armentrout P. B./*J. Amer. Chem. Soc.* 1989. V. 111. P. 4251.
90. Schultz R. H., Elkind J. L., Armentrout P. B./*Ibid.* 1988. V. 110. P. 411.
91. Houriet R., Halle L. F., Beauchamp J. L./*Organometallics*. 1983. V. 2. P. 1818.
92. Carlin T. J., Sallans L., Cassady C. J. et al./*J. Amer. Chem. Soc.* 1983. V. 105. P. 6320.
93. Ng F. T. T., Rempel G. L., Halpern J./*Inorg. Chim. Acta*. 1983. V. 177. P. 165.
94. Davis S. C., Klabunde K. J./*J. Amer. Chem. Soc.* 1978. V. 100. P. 5973.
95. Remick R. J., Asunta T. A., Skell P. S./*Ibid.* 1979. V. 101. P. 1320.
96. Davis S., Severson S. J., Klabunde K. J./*Ibid.* 1981. V. 103. P. 3024.
97. Francis C., Huber H., Ozin G./*Inorg. Chem.* 1980. V. 19. P. 219.
98. Vitulli G./*J. Organomet. Chem.* 1982. V. 239. P. 23.
99. Matsuo K., Klabunde K./*J. Catal.* 1982. V. 73. P. 216.
100. Klabunde K. J., Imizu Y./*J. Amer. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P. 2721.
101. Akhmedov V., Klabunde K. J./*J. Mol. Catal.* 1988. V. 45. P. 193.
102. Matsuo K., Klabunde K./*J. Org. Chem.* 1982. V. 47. P. 843.
103. Губин С. П./Химия кластеров. М.: Наука, 1987. С. 9.
104. Галлезо П./Тез. докл. V Междунар. симп. по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. Новосибирск, 1986. Т. 3. Ч. 2. С. 3.
105. Ахрем И. С., Резниченко С. В., Грушин В. В. и др./*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1989. С. 2425.
106. Yong-Xi Li, Klabunde K. J./*Langmuir*. 1987. V. 3. P. 558.
107. Kluksdahl H. E. Пат. 34157371 США. 1968.
108. Bandy J. A., Cloke G. N., Green M. L. H. et al./*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984. P. 240; 1985. P. 355.
109. Green M. L. H., Parker G./*Ibid.* 1984. P. 1467.
110. Шуваев А. Т., Хельмер Б. Ю., Овсянников Ф. М. и др./*Журн. хим. физ.* 1990. В печати.
111. Grubbs R. H., Mijashita A., Liu Mei-In M., Burk P. L./*J. Amer. Chem. Soc.* 1977. V. 99. P. 3863.
112. Grubbs R. H., Mijashita A./*Ibid.* 1978. V. 100. P. 1300, 7418.
113. Watson P. L., Roe D. C./*Ibid.* 1982. V. 104. P. 6471.
114. Benfield F. W. S., Green M. L. H./*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974. P. 1325.
115. Eilbracht P./*Chem. Ber.* 1976. B. 109. S. 1429, 3136; 1980. B. 113. S. 542, 1033, 1420, 2211.
116. Merrifield J. H., Lin G. Y., Kiel W. A./*J. Amer. Chem. Soc.* 1983. V. 105. P. 5811.
117. Crabtree R. H., Dion R. P./*J. Chem. Soc. Chem. Communns.* 1984. P. 1260.
118. Crabtree R. H., Dion R. P., Gibboni D. J. et al./*J. Amer. Chem. Soc.* 1986. V. 108. P. 7222.
119. Hemond R. C., Hughes R. P., Locker H. B./*Organometallics*. 1986. V. 5. P. 2391.
120. Muetterties E. L./*Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*/Ed. by K. Ishii. M. Tsusui. N. Y.: Plenum Press, 1978. V. 2. P. 1.

121. *Castiglioni M., Vaglio G. A., Volpe P.*//XV Congress Naz. Chim. Inorg. (Atto). 1982. P. 62; C. A. 1984, V. 100, 1920058.
122. *Vol'pin M. E., Akhrem I. S., Reznichenko S. V., Grushin V. V.*//J. Organomet. Chem. 1987. V. 334. P. 109.
123. *Ахрем И. С., Резниченко С. В., Грушин В. В., Вольпин М. Е.*//Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. С. 363.
124. *Томас Ч.*//Безводный хлористый алюминий в органической химии. М.: Иностр. лит. 1949. Гл. 17, 19.
125. *Неницеску К. Д.*//Успехи химии. 1957. Т. 26. С. 399.
126. Friedel-Crafts and Related Reactions/Ed. by G. A. Olah. N. Y.: Willey-Intersci, 1963. V. 1.
127. *Patai S.* The Chemistry of Acyl Halides. L.: Willey-Intersci., 1972.
128. *Sporzinski A., Starowieski K. B.*//Series J. Organomet. Chem. library. 1980. V. 9. P. 19.
129. *Bethell D., Gold V.* Carbonium Ions. N. Y.: Acad. Press, 1967.
130. *Chevrier B., Weiss R.*//Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1974. V. 13. P. 1.
131. *Olah G. A., Germain A., Lin H. C.*//J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 5401.
132. *Olah G. A., Germain A., White A.*//Carbonium Jons./Ed. by G. A. Olah. N. Y.: Wiley-Intersci., 1976. V. 5. Ch. 35. P. 2049.
133. *Ахрем И. С., Орлинков А. В., Афанасьева Л. В., Вольпин М. Е.*//Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. С. 107.
134. *Vol'pin M., Akhrem I., Orlinkov A.*//New Jour. Chem. 1989. V. 13. P. 771.
135. *Орлинков А. В., Ахрем И. С., Афанасьева Л. В., Вольпин М. Е.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 1416.
136. *Орлинков А. В., Ахрем И. С., Афанасьева Л. В., Вольпин М. Е.*//Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. С. 890.
137. *Орлинков А. В., Ахрем И. С., Витт С. В. и др.*//Изв. АН СССР. 1990. В печати.
138. *Багрий Е. И.*//Нефтехимия. 1983. Т. 23. С. 723.
139. *Багрий Е. И., Фрид Т. Ю., Санин П. И.*//Там же. 1973. Т. 13. С. 498.
140. *Подхалюзин А. Т., Шелков Ю. Т.* А. с. 376346 СССР//Б. И. 1973. № 7. С. 70.
141. *Moore R. E.* Пат. 3646233 США//РЖХим. 1972, 24П347.
142. *Ахрем И. С., Орлинков А. В., Витт С. В., Вольпин М. Е.*//Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. С. 130.
143. *Ахрем И. С., Орлинков А. В., Витт С. В. и др.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. С. 2028.
144. *Olah G. A., Schilling P.*//J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 7680.
145. *Halpern Y.*//Isr. J. Chem. 1976. V. 13. P. 99.
146. *Орлинков А. В., Ахрем И. С., Витт С. В., Вольпин М. Е.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. С. 1170.
147. *Амантов И. Ю., Хацянова Т. Л., Ахрем И. С. и др.*//Журн. структур. химии. 1984. Т. 25. С. 46.
148. *Ахрем И. С., Орлинков А. В., Бахмутов В. И. и др.*//Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. С. 627.
149. *Ахрем И. С., Орлинков А. В., Бахмутов В. И. и др.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. В печати.
150. *Гуцев Г. Л., Болдырев А. И.*//Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 888.
151. *Gillet G.*//Ind. Chim. Belge. 1962. V. 3. P. 235.
152. *Brownstein S., Glavincevsky B.*//J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 1005.
153. *Olah G. A., Germain A., Lin H. C., Forsyth D. A.*//J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 2928.
154. *Olah G. A., De Member J. R., Mo Y. K. et al.*//Ibid. 1974. V. 96. P. 8840.
155. *Olah G. A., Prakash G. K. S., Barzaghi M. et al.*//Ibid. 1986. V. 108. P. 1032.
156. *Olah G. A., Schleyer P. R., Pople J. A. et al.*//J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 878.
157. *Brouwer D. N., Kiffen A. A.*//Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 1973. V. 92. P. 689.
158. *Bertram J., Coleman J. P., Fleishmann M., Pletcher D.*//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1973. P. 374.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмейнова  
АН СССР, Москва