

УДК 547.313.54.44

**ПРЕВРАЩЕНИЕ МОНООЛЕФИНОВ
В ПРИСУТСТВИИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ
И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

B. R. Аншелес, И. И. Письман

Дан обзор работ, посвященных превращениям моноолефинов в присутствии щелочных металлов и их производных — в основном реакциям металлизации, димеризации, содимеризации и изомеризации. Рассмотрены катализаторы, условия протекания, состав продуктов, а также вопросы механизма реакций. Показано, что специфичность действия щелочнометаллических катализаторов связана с общими закономерностями образования и превращения органических соединений щелочных металлов, и что реакции на этих катализаторах могут служить основой для организации перспективных процессов переработки моноолефинов.

Библиография — 274 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1183
II. Закономерности реакций взаимодействия олефинов с щелочными металлами и их химическими соединениями	1184
III. Реакции олефинов, катализируемые дисперсиями и соединениями щелочных металлов	1187
IV. Превращения олефинов под действием щелочных металлов на носителях	1193

I. ВВЕДЕНИЕ

Моноолефины — основное сырье современной нефтехимической промышленности; мировое производство их измеряется многими миллионами тонн в год. Поэтому работы в области превращений этих углеводородов, как правило, имеют большое практическое значение.

Известно, что моноолефины имеют двойственную природу: их рассматривают как слабые кислоты и основания, так как они способны обменивать водород на металл, присоединять протон или быть донором электрона. Реакции димеризации, содимеризации, металлизации, алкилирования и изомеризации моноолефинов в присутствии основных катализаторов открывают широкие возможности синтеза индивидуальных углеводородных мономеров и полупродуктов нефтехимического синтеза. Высокая избирательность этих реакций позволяет эффективно получать такие относительно термодинамически неустойчивые олефины, как 4-метилпентен-1, 3-метилпентен-1, 3-этилпентен-1 и др. Содержание этих α -алканов в продуктах переработки нефти (креминга или пиролиза) ничтожно и их выделение затруднено близостью физико-химических свойств изомеров.

Изомеризация моноолефинов и некоторых диолефинов на щелочных металлических катализаторах дает возможность в мягких условиях переместить кратную связь в нужное положение, не затрагивая углеродного скелета. Алкилирование алкилбензолов на этих катализаторах приводит к селективному присоединению олефина только в боковую

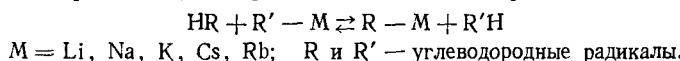
цель, что при последующем деалкилировании позволяет получать также ценные олефины определенной структуры, например изоамилены.

Первая попытка широкого обобщения закономерностей реакций, катализируемых основаниями, была сделана в 1962 г. Пайнсом и Хагом¹. Путем промышленного осуществления процесса синтеза 4-метилпентена-1 посвящена работа². В обзорах^{3, 4} рассмотрены в основном закономерности димеризации и содимеризации олефинов на комплексах переходных металлов и лишь частично затронуты реакции на основных катализаторах.

В настоящем обзоре рассмотрен появившийся в последние годы обширный материал, а также некоторые ранние работы о превращениях ненасыщенных соединений, главным образомmonoолефинов, в присутствии щелочных металлов и их производных, в свете современных представлений о природе и механизме кислотно-основного катализа.

II. ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИЙ ОЛЕФИНОВ СО ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И ИХ ХИМИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Во многих углеводородах удается заместить водород на щелочной металл, что характерно для кислот, и получить металлоорганическое соединение. Замещение может происходить как при прямом действии металла, так и под действием другого металлоорганического соединения, содержащего щелочной металл. С ростом атомного веса щелочного металла скорость металлирования, как правило, возрастает. Скорость этой реакции также увеличивается, если используется металл в расплавленном или тонко измельченном состоянии, растворы в жидким аммиаке, а также эвтектическая смесь натрия и калия⁵. Скорость металлирования зависит также от подвижности водорода в молекуле органического соединения. Олефины, которые обладают сравнительно низкой кислотностью, металлируются непосредственно щелочными металлами медленно⁶. Значительно легче протекает реакция переметаллирования (*транс*-металлирования), впервые описанная Шорыгиным⁷:



Кочешков и Талалаева⁸ сформулировали правила металлирования: а) с ростом кислотности повышается выход металлоорганического соединения при действии одного и того же металлирующего агента на разные углеводороды; б) в одинаковых условиях скорее металлируется углеводород с большей кислотностью; в) при недостатке металлирующего агента также металлируется предпочтительнее соединение, являющееся более сильной кислотой.

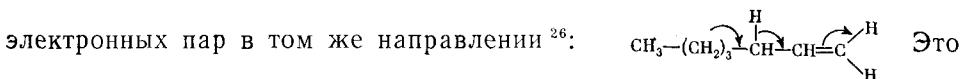
Наличие кратных связей или циклов в молекуле органического вещества значительно изменяет величину энергии, необходимой для отрыва протона. Так, в пропане она составляет 95 ккал/моль, в этане — 98 ккал/моль, в то время как в толуоле — всего 77,5 ккал/моль, а для отрыва аллильного водорода в пропилене нужно 77 ккал/моль⁹. Металлирование алкилбензолов происходит с высокими скоростями у α -углеродного атома алифатического заместителя¹⁰⁻¹². В нафталине замещение водорода на металл протекает значительно быстрее, чем в бензоле¹³⁻¹⁵. Алкины обладают еще более высокой кислотностью, причем она растет в ряду¹⁴: $\text{HC}\equiv\text{CH} < \text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_5\text{H}_{11}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$.

Этилен значительно более слабая кислота, чем ацетилен; он металлируется только сильными основаниями, например амилнатрием¹¹. За-

мещение протонов в этилене на алкильные группы повышает кислотность олефина в связи с тем, что винильная группа активирует атомы водорода у ближайшего к ней углеродного атома. Поэтому пропилен металлируется гораздо легче этилена, и на металл замещается преимущественно водород в метильной группе^{5, 6, 17, 18}. При его диметаллировании образуется $\text{NaCH}_2-\text{CH}=\text{CHNa}$ ¹⁹. При металлировании изобутилена также получены моно- и дизамещенные продукты¹⁷: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Na}$ и $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{Na})_2$.

Металлирование бутена-1 амилнатрием и последующая карбонизация дают в основном $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$, в меньших количествах $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{COOH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCOOH}$ и продукты диметаллирования¹⁷. Пентен-1 металлируется¹⁷ с образованием главным образом $\text{CH}_2=\text{CHCHNaCH}_2\text{CH}_3$ и $\text{NaCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$. Гексен-1 под действием амилнатрия образует также два соединения¹⁶: первое отвечает металлированию по метиленовой группе, находящейся в α -положении к кратной связи; второе, как в случае бутена-1, связано с миграцией двойной связи $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Na}$. Подобная изомеризация с миграцией кратной связи в середину цепи описана при реакциях с фенил-,ベンзил- и амилнатрием²⁰. В гексенах с разветвленной цепью металлирование происходит также в основном с замещением аллильного атома водорода; например, 2,3-диметилбутен-1 превращается после металлирования и карбонизации в $\text{CH}_2=\text{C}(\text{i}-\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{COOH}$. Когда аллильный атом водорода отсутствует, как в 3,3-диметилбутене-1, металлируется концевой углеродный атом в винильной группе¹⁶.

Исследования по металлированию α -олефинов C_7 и выше^{21–28} показали, что по мере роста длины углеродной цепи в олефинах кислотные свойства ослабляются⁵ и несколько меняется характер превращений. Так, например, экспериментально установлено^{25, 26}, что уже в случае гептена-1 в начале реакции в реакционной смеси преобладают продукты винильного замещения. По-видимому, в α -олефинах выше C_6 двойная связь не только оттягивает электроны связи $\text{C}-\text{H}$ аллильного положения, но и вызывает последовательно убывающее индуктивное смещение



смещение несколько компенсирует понижение электронной плотности аллильной связи $\text{C}-\text{H}$, что и приводит к преобладанию продуктов винильного замещения. В низкомолекулярных α - и β -олефинах этого явления не наблюдается и кислотность их меняется в ряду⁵: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 > \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 > \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3 > (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

Авторы работы³⁰ для оценки кислотности применили колориметрический метод и реакцию карбоксилирования натрий- или калийорганических соединений; в^{31, 32} дополнительно к этому использован метод поляриметрии. В работах^{33, 34} измеряли константы равновесия в реакциях циклогексиламида лития или цезия с $\text{C}-\text{H}$ -кислотами. Крам³⁵ предпринял попытку составить универсальную шкалу кислотности всех классов углеводородов, используя данные работ^{31–34}, а также результаты исследований^{36–38}. Реутов, Бутин и Белецкая³⁹ в обширном обзоре рассмотрели известные в настоящее время методы определения равновесной кислотности и пришли к выводу, что пока можно определить кислотность углеводородов в аprotонных растворителях только до величин pK_a , равных ~ 30 . Кислотность более слабых кислот (алканов, аренов, алканов и др.), которая оценивается косвенными методами, по-види-

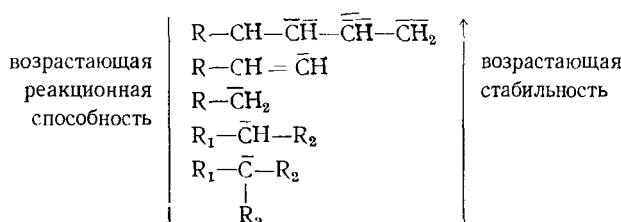
мому, ниже предсказываемой шкалой Крама. Эта, хотя и несколько ограниченная, информация об относительной кислотности и основности углеводородов, позволила Шатенштейну^{5, 40, 41} и Краму³⁵ провести корреляцию между указанными свойствами органических соединений и их поведением в различных химических реакциях.

Изотопный обмен водорода с сильными основаниями⁴⁰ позволяет не только оценить кислотность отдельных С—Н-связей, но и характеризует одновременно основание, выступающее в роли нуклеофилы⁴². Так, например, рассмотрение скорости обмена водорода в пропилене показывает, что при 25° три атома водорода обмениваются уже в течение 15 мин. Сравнительно скоро (через 1,5 час) достигается обмен пяти атомов, тогда как последний атом водорода обменивается с гораздо меньшей скоростью³². В изобутилене скорость обмена шести атомов водорода в двух метильных группах примерно на порядок меньше, чем в CH_3 -группе пропилена, но на порядок больше, чем для остальных двух атомов. Если от изобутилена перейти к тетраметилэтилену (молекуле, имеющей ту же группировку атомов, но построенную симметрично и потому не имеющую дипольного момента), то скорость реакции уменьшается почти на два порядка⁵.

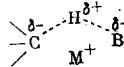
Таким образом, кислотность отдельных атомов водорода существенно меняется в зависимости от структуры молекул олефина, и при металлизации следует ожидать образования металлоорганического соединения, в котором на металл замещен наиболее кислый атом водорода. Но, по данным¹⁷, структура и соотношение продуктов металлизации η -бутилена не зависят от положения двойной связи в исходном олефине. На примере кротиллития показано⁴³, что соотношение форм металлоорганических соединений аллильного типа определяется условиями реакции, в частности, температурой и природой растворителя. Методами ЯМР⁴⁴ установлено, что в литийаллиле $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Li}$ первый и третий атомы углерода равнозначны, что указывает или на возможность быстрой обратимой миграции лития между этими атомами, или на образование соединения, в котором атом лития делокализован⁴⁵. Аналогично было выяснено⁴⁶, что в эфирных растворах кротиллития существуют следующие формы: $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Li}$ и $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Li})\text{CH}=\text{CH}_2$.

Авторы^{42, 47-49} объясняют природу таких металлоорганических соединений, исходя из концепций «полярного» квантовомеханического резонанса, для описания которого основное состояние анионной части представляется в виде набора классических структурных формул для всевозможных электронных изомеров, каждый из которых характеризуется определенным вкладом в это состояние⁴². Делокализация связей, неподеленных электронных пар, зарядов и спинов энергетически выгодна и приводит к резонансной стабилизации молекулы⁴². Делокализация отрицательного заряда облегчает образование карбаниона, но снижает его реакционную способность⁵⁰.

Леффебр и Шовен⁴ приводят ряд стабильности и реакционной способности карбанионов:



В рассмотренных реакциях металлирования и изотопного обмена, протекающих по схеме кислотно-основного взаимодействия, в предельном случае следует ожидать образования ионов с трехвалентным отрицательно заряженным атомом углерода (свободных карбанионов). Практически, вероятно, образуются переходные поляризованные комплексы с более или менее прочными водородными связями^{51, 52}. Строение этих комплексов может быть изображено схемой^{51, 52}:

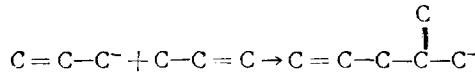


Образующиеся в результате металлирования органические производные щелочных металлов могут быть высоко реакционноспособными промежуточными соединениями в ряде химических реакций, которые рассмотрены далее. Объясняется это более ионным характером связи C—M в них по сравнению с другими элементоорганическими соединениями⁵³. Алкенилнатриевые соединения могут быть также использованы для синтеза различных непредельных функциональных производных, а также непредельных карбоновых кислот, непредельных сульфокислот, непредельных спиртов и др.⁵⁴.

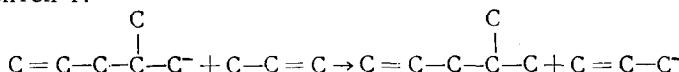
III. РЕАКЦИИ ОЛЕФИНОВ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ ДИСПЕРСИЯМИ И СОЕДИНЕНИЯМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Первые сообщения о катализитических превращениях олефинов в присутствии щелочных металлов появились в печати еще в 1936 г.⁵⁵ Тринадцать лет спустя Фрид получил патенты на димеризацию и содимеризацию алкенов на этих катализаторах^{56, 57}. Жидкие продукты реакции содимеризации этилена и пропилена, катализируемой металлическим натрием, содержали углеводороды с числом атомов меньше десяти, в основном, пентены и гептены. Процесс проводился в довольно жестких условиях: температура 275—400° и давление 250—1000 атм.⁵⁶ При тех же условиях из этилена и изобутилена получены, главным образом, гексены, а из пропилена и изобутилена — гептены. Использование промоторов (антрацена и нафталина) позволило снизить температуру реакции до 125—250°⁵⁷. Индивидуальный состав полученных олефинов не был определен.

Авторы⁵⁸, исследовав реакции димеризации и содимеризации олефинов на катализаторе «натрий с антраценом», пришли к выводу, что эта реакция идет через промежуточное образование стабилизированных резонансом карбанионов, которые определяют положение присоединения следующей молекулы олефина. При димеризации пропилена, протекающей по схеме:



образовавшийся нестабилизованный резонансом изогексенилкарбанион быстро вступает в реакцию кислотно-основного взаимодействия с избытком олефина. В результате регенерируется аллилкарбанион и образуется 4-метилпентен-1:



При содимеризации циклогексена с этиленом, пропиленом и изобутиленом были получены в основном продукты присоединения олефинов к цик-

логексенилкарбаниону, что служит подтверждением постулированного механизма. При димеризации изобутилена получен 2,4,4- trimетилпентен-1⁵⁸.

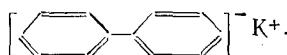
Низкое содержание наименее термодинамически устойчивого гексена — 4-метилпентена-1 — в продуктах димеризации пропилена в присутствии «натрия с антраценом» можно объяснить его изомеризацией с миграцией олефиновой связи в более устойчивые метилпентены с внутренним положением двойной связи вследствие высокой температуры реакции, а также наличия ароматического промотора. Действительно, последующие исследования^{59—61} показали, что димеризацию пропилена в 4-метилпентен-1 можно успешно проводить в присутствии дисперсий калия, рубидия и цезия в углеводородных растворителях (таких, как парафины, минеральное масло, нафтены, ароматические углеводороды), а также в эфирах и аммиаке. Наиболее высокие скорости достигнуты в бензole, однако в этом случае образуется значительно больше пропана и твердых продуктов уплотнения⁶¹.

Дисперсии натрия и лития в отсутствие ароматических промоторов, как правило, не эффективны. Однако их смеси с более «тяжелыми» щелочными металлами — калием и цезием, так же как и смеси этих металлов, значительно эффективнее при олигомеризации олефинов, чем индивидуальные калий и цезий⁶². Высокой активностью обладает дисперсия лития, полученная реакцией обмена между литийорганическим соединением LiR (где R — алкильный радикал) и свободным щелочным металлом (как правило, калием)^{63—65}. Возможно, что и в этом случае высокая активность связана с тем, что в состав катализитического комплекса входит смесь щелочных металлов калия и лития. Показано⁶⁶, что предварительный нагрев катализатора до температур, предшествующих содимеризации, и выдерживание при этих температурах в присутствии олефинов (например, бутена-2), значительно увеличивает скорость содимеризации этого олефина с этиленом и повышает выход 3-метилпентена-1 с 38 до 55 вес. %. Предлагается регенерировать щелочной катализатор, нагревая его до 200—400° в инертном растворителе⁶⁷, но в⁶⁸ указано, что такая регенерация неэффективна.

При подробном изучении димеризации пропилена в присутствии дисперсий щелочных металлов⁶⁹ сделан вывод, что выход 4-метилпентена-1 зависит от условий эксперимента и природы использованного щелочного металла. Более высокое содержание 4-метилпентена-1 (до 86 вес. %) в продуктах реакции достигнуто на дисперсиях калия без ароматических промоторов, при температуре реакции не выше 150° и концентрации щелочного металла не более 50 г/л^{70—72}; правда, в этих условиях резко уменьшалась (до 10—15 %) степень конверсии. Параллельные опыты по изомеризации 4-метилпентена-1 и 4-метилпентена-2 в присутствии дисперсий натрия с антраценом и дисперсии калия без ароматических добавок⁶⁹ показали, что в условиях, при которых ведется димеризация пропилена, происходит миграция двойной связи в 4-метилпентене-1. Применение дисперсий тяжелых щелочных металлов без ароматических промоторов в инертных парафиновых растворителях несколько усложняет образование щелочно-органического инициатора. Наиболее вероятно, что оно происходит через нестабильные промежуточные продукты, образующиеся в результате переноса электрона от щелочного металла к π-связи олефина (анион-радикалы)⁶⁹.

Проведение реакций димеризации и содимеризации олефинов на щелочных металлах в среде ароматических углеводородов⁶⁰ или с применением ароматических промоторов типа дифенила, нафталина и антрацена^{73, 74} приводит к уменьшению индукционного периода и (в условиях

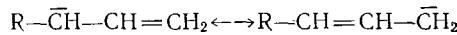
периодических опытов) к росту степени превращения вследствие высокой кислотности ароматических углеводородов. Наиболее высокая конверсия и селективность достигнуты на катализаторе «калий с дифенилом»⁷³. Как указывают авторы, это связано с повышенной скоростью металлизации этого ароматического углеводорода с образованием

«комплекса» 

Модифицирование щелочных катализаторов алифатическими или ароматическими эфирами и кетонами⁷⁵ не привело к существенному увеличению скорости реакции и селективности процесса. Рекомендуется использовать катализаторы, представляющие собой смесь щелочных металлов с их окислами, гидроокисями или фторидами^{76–78}. Описаны катализаторы общей формулы A(MR¹, R², R³), где A — щелочной металл, M — цинк, ртуть, кадмий или олово; R¹, R², R³ — углеводородные радикалы или H^{79, 80}. Селективность образования 4-метилпентена-1 на этих катализаторах не выше 80%.

Промотирование катализаторов на основе щелочных металлов алкилгалогенидами^{81–83}, алкилфенолами^{84, 85}, аллиловыми или ариловыми эфирами⁸⁶, алкиламинами⁸⁷ и другими органическими соединениями^{88–92} существенно не увеличило их активность и селективность при образовании α -олефинов в реакциях димеризации и содимеризации низкомолекулярных алканов.

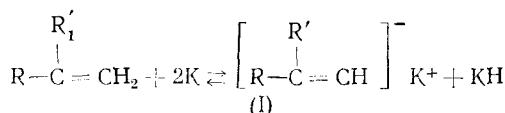
На основе закономерностей металлизации можно объяснить образование при содимеризации этилена с бутеном-2 и пентеном-2 в основном 3-этилзамещенных продуктов^{66, 68}, а не α -олефинов, как этого следовало ожидать, исходя из относительной кислотности. По-видимому, эти результаты можно объяснить образованием как из α -, так и из β -олефинов одного и того же металлоорганического соединения, карбанионная часть которого может быть описана резонансом структур:



Авторы⁶⁸ изображают промежуточное соединение не в виде отдельной кинетической частицы, как предполагалось ранее⁵⁸, а вместе с катионом щелочного металла, однако влияние катиона на протекание реакции не обсуждается.

Вилкс^{70, 74, 93–97} на пилотной установке (объем реактора 38 л) попытался воспроизвести в более крупном масштабе лабораторные данные^{56, 57} и проверить разработанные авторами этих работ схемы промышленных процессов^{62, 67}. Он пришел к выводу⁷⁴, что дисперсия калия обладает заметной реакционной способностью только при размерах частиц 1—10 мкм. При увеличении размера частиц затрудняется доступ сырья к нижележащим слоям металла, что приводит к реакциям между калийорганическими соединениями с образованием продуктов уплотнения, затрудняющих доступ к поверхности катализатора. При температуре реакции (120—170°) калий находится в расплавленном состоянии и сохранение суспензий со столь мелкими частицами затруднительно, так как при столкновениях они объединяются в более крупные агрегаты. Чтобы избежать слипания частиц жидкого металла, предлагается⁷⁴ добавлять олеиновую кислоту и наносить калий на частицы талька размером 50 мкм. Использование такой стабилизированной дисперсии или, как называет ее Вилкс, «осадочного катализатора», обеспечивает получение более высоких результатов. Однако эти показатели ниже⁷⁴, чем достигнутые в газофазном процессе на контактах «щелочные металлы на неорганических носителях», которые описаны дальше.

Анализируя работы по содимеризации олефинов⁶⁸, Вилкс пришел к выводу, что реакционная способность олефинов по отношению к металлическому калию убывает в следующей последовательности: этилен > пропилен > изобутилен, и радикал-анион как промежуточный продукт не образуется. Основываясь на этих данных, а также на результатах алкоголиза катализаторов — металлического калия и гидрида калия в диспергированном виде и на носителе (K_2CO_3), Вилкс предположил, что реакция формирования катализатора идет на двух центрах с образованием гидрида и продукта винильного замещения⁹⁸:



R , R' и R'_1 — водород или алкильные группы.

В последующей реакции с пропиленом винильный карбанион (I) дает термодинамически более стабильный аллилкалий и регенерируется первоначальный олефин. Гидрид калия с пропиленом образует пропан и аллилкалий.

Подобный механизм не соответствует полученным позднее экспериментальным данным⁶⁸. В случае предпочтительного винильного металлирования следовало бы ожидать в реакциях содимеризации этилена с пропиленом образования продукта присоединения пропилены к винилнатрию — 3-метилбутена-1 и интенсивной димеризации этилена с образованием бутена-1. Однако в этих условиях не были обнаружены^{68, 97} заметные количества 3-метилбутена-1, а димеризация этилена протекает со скоростью примерно на два порядка ниже, чем димеризация бутиленов¹⁰⁰. Интересно отметить, что даже незначительные количества бутена-1, образующиеся при димеризации этилена, быстро присоединяют следующую молекулу этилена, и в продуктах реакции обнаружено до 27,0 вес. % тримера этилена — 3-метилпентена-1¹⁰⁰.

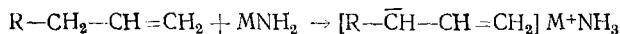
Все это позволяет сделать вывод, что и в данном случае металлирование этилена (винильное) протекает, как это было показано ранее^{6, 16, 17}, со значительно меньшей скоростью, чем аллильное (например, металлирование пропилены). Поэтому стадия формирования катализатора, когда металлирование идет на относительно малоактивном металлирующем агенте — щелочном металле, скорее проходит через стадию образования радикал-аниона, а не продукта винильного металлирования олефина. Причина высокой скорости содимеризации этилена с пропиленом или с *n*-бутилами, по-видимому, состоит в том, что этилен легче других олефинов присоединяется к анионам⁵⁸.

Реакции димеризации и содимеризации олефинов рассматриваются не только как присоединения алканов к карбанионам, а как частный случай ограниченной (вырожденной) анионной гомополимеризации или со-полимеризации олефинов^{4, 102}. Такой подход позволяет объяснить некоторые закономерности этих реакций, например, зависимость выхода продуктов олигомеризации от соотношения мономеров и конверсии^{102, 103}.

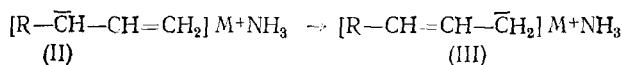
Рассмотрев возможные пути образования продуктов димеризации и содимеризацииmonoолефинов на щелочнометаллических катализаторах, перейдем к прототропным перемещениям, вызываемым изомеризацией ненасыщенных углеводородов, которую наряду с другими веществами катализируют основания. Установлено,¹⁰⁴ что в безводной среде KOH при 320° вызывает стереоспецифическую изомеризацию *n*-бутиленов в *цис*-бутилен-2. Из *цис*- или *транс*-бутиленов-2 получен бутилен-1. Гидроокись нат-

рия катализирует эту реакцию при 400° , а более слабое основание, LiOH, при 440° . Описана изомеризация высокомолекулярных α -олефинов с миграцией двойной связи в присутствии изопропилата натрия¹⁰⁵ и бутилатов калия¹⁰⁶.

Авторы работ^{107–113} изучили изомеризацию олефинов под действием амида кальция при температурах кипения углеводородов. Ими была впервые высказана мысль, что первой стадией этой реакции является протонизация водорода в C—H-связи, находящейся в аллильном положении к двойной¹⁰⁸:



В образовавшемся карбанионе возможно смещение отрицательного заряда в кратной связи с образованием карбаниона (III):

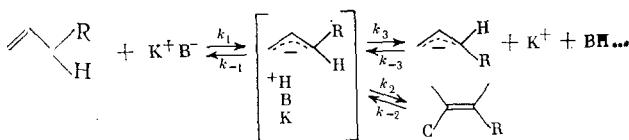


который после присоединения протона дает олефин с новым положением двойной связи. Как и следовало ожидать, на основе предложенного механизма быстрее изомеризуются те гексены, у которых в аллильном положении имеется наибольшее число атомов водорода¹⁰⁹, так как по мере замещения водорода на электронодонорные алкильные группы подвижность оставшихся атомов водорода падает.

Шатенштейн и сотр.^{5, 114, 115} показали, что не только амид кальция, но и амид калия в жидким аммиаке вызывает изомеризацию алкенов. Позднее было замечено, что при катализе этими амидами наряду с миграцией кратной связи также происходит изотопный обмен водорода³², что служит наглядным подтверждением взглядов авторов работы¹⁰⁸.

Участие карбаниона в процессе изомеризации на основных контактах продемонстрировано также в работе¹¹⁶. Как известно, в аллилбензоле $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ связи C—H в положении, отмеченном звездочкой, находятся в сопряжении с электронной системой ароматического кольца и с кратной связью. Поэтому водород в указанном положении ионизируется в аммиачном растворе амида калия, и образуется карбанион с характерным спектром поглощения⁵. При нейтрализации амида аммонийной солью образуется преимущественно пропенилбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, т. е. происходит перемещение двойной связи¹¹⁷. Однако далеко не всегда в ходе изомеризации возникает свободный карбанион. Скорее всего, по мнению Шатенштейна⁵, в большинстве случаев происходит частичная протонизация водорода и его синхронное перемещение, например, в тримолекулярном комплексе в переходном состоянии.

Некоторые наблюдения, подтверждающие эти взгляды, описаны в^{118–121}. Было установлено, что изомеризующее действие трет-бутилата калия зависит от природы растворителя¹¹⁹. Уже при $40–60^\circ$, хотя и при сравнительно большом времени контакта (24 час для линейных и до 500 час для разветвленных олефинов) удалось достичь термодинамического равновесия в изомерах бутенов, пентенов и 2-метилпентенов. Применение меченых олефинов показало, что происходящая в системе трет-бутилата калия — диметилсульфоксид изомеризация протекает внутри комплекса между олефином и катализатором^{118–121}. Перенос водорода с одной молекулы на другую не обнаружен; наблюдается только сильный изотопный обмен между олефином и растворителем — диметилсульфоксидом. Эти результаты интерпретированы на основе модели с химически связанный ионной парой¹²⁰.

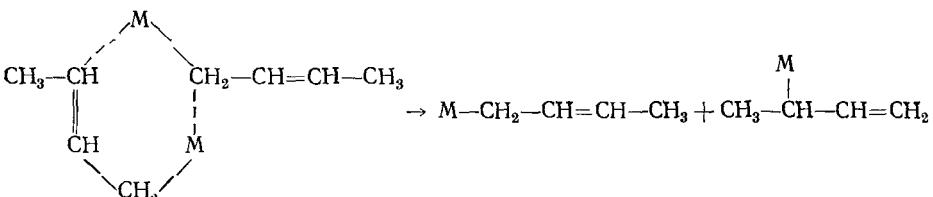


$$k_3 < k_1; k_2 \\ B^- = O^- - Bu = \text{трем}$$

Скорость изомеризации углеводородов зависит как от силы основания, так и от кислотности аллильного атома водорода в олефине. Так, например, 1,4-пентадиен, обладающий очень кислыми атомами водорода, изомеризуется под действием *трет*-бутилата калия в диметилсульфоксиде \sim в 10^8 раз быстрее, чем пентен-1¹²¹. Замечено^{118, 120}, что 2-метилпентен-1 изомеризуется в 2-метилпентен-2 быстрее, чем 2-метилпентен-2 в 4-метилпентен-2. Полученные кинетические закономерности авторы^{118, 120} объясняют относительной устойчивостью карбанионов, которые образуются в качестве промежуточных продуктов.

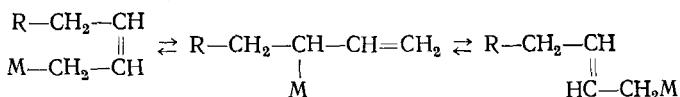
Миграцию кратной связи в олефинах катализируют также натрий-органические соединения, образующиеся в результате реакции натрия с промотором, например, с *o*-хлортолуолом или антраценом¹²²⁻¹²⁵. В^{126, 127} сообщается о возможности использования в качестве гомогенных катализаторов этой реакции продукта взаимодействия лития с этилендиамином; замена лития на натрий в данном случае снижает активность катализатора.

Виттиг¹²⁸ установил, что литийорганические соединения в растворах находятся в димеризованном состоянии. Основываясь на этом факте, авторы⁴³ предположили, что это облегчает протекание изомеризационного акта, в результате которого одна из молекул претерпевает изомерное превращение, а другая остается неизменной:



M — щелочной металл.

Прямой переход *цис* \rightleftharpoons *транс*- требует, как известно, значительной энергии активации, поэтому возможно, что эта реакция идет по схеме⁴³:



Все исследования реакций изомеризации олефинов на основных катализаторах показали, что рассмотренные катализаторы ускоряют только миграцию кратной связи в молекуле, но не затрагивают углеродного скелета. Реакции алкилирования алкилбензоловmonoолефинами, катализируемые щелочными металлами и некоторыми их химическими соединениями, обладают примечательной избирательностью: присоединение олефинов происходит только в боковую цепь алкилбензолов. Подробное рассмотрение этих реакций позволило предположить¹, что закономерно-

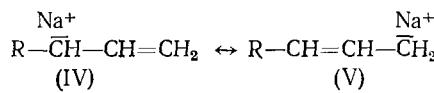
сти этих превращений связаны с образованием промежуточных соединений — карбанионов алкилбензолов.

Таким образом, авторы, изучавшие как изотопный обмен водорода в углеводородах в присутствии оснований, так и реакции димеризации, содимеризации, изомеризации и алкилирования олефинов, катализируемые основаниями, пришли к выводу, что все эти реакции протекают через стадию образования карбанионов. При этом, как правило, не образуются свободные карбанионы. В переходном состоянии может лишь произойти электронный сдвиг в направлении образования $\equiv C^-$.

IV. ПРЕВРАЩЕНИЯ ОЛЕФИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА НОСИТЕЛЯХ

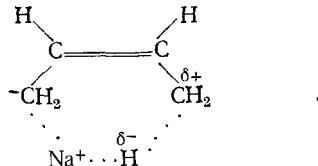
Щелочные металлы на твердых неорганических носителях являются более эффективными катализаторами реакций изомеризации, димеризации и содимеризации, олигомеризации и гидрирования олефинов, чем дисперсии щелочных металлов или растворы их соединений в углеводородных растворителях.

Так, уже в своих первых работах по изомеризации олефинов на основных катализаторах Пайнс и сотр.^{129, 130} исследовали целый ряд контактов, представляющих собой натрий и литий на неорганических носителях, и показали, что наиболее активными катализаторами являются щелочные металлы, «обладающие большой поверхностью в результате нанесения на активированную окись аллюминия»¹. Эти катализаторы, по мнению авторов, способны отрывать протоны от молекул олефинов с образованием промежуточных соединений, стабилизованных в результате резонанса структур¹³⁰:



В присутствии избытка олефина происходит обмен металла на аллильный протон, что приводит к образованию изомеризованного олефина структуры (V) и регенерации промежуточного соединения (IV). Протекание этой реакции может быть прервано в результате образования соединения, обладающего недостаточно основным характером, чтобы metallировать олефин, например полиена, при отрыве гидрид-иона¹.

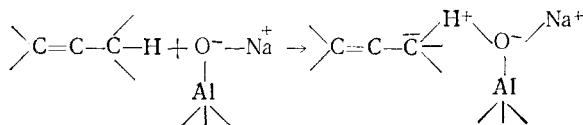
Изучение кинетики реакции изомеризации¹³⁰ показало, что при малом времени контакта бутен-1 превращается преимущественно в *цис*-бутен-2, а не в более термодинамически устойчивый *транс*-изомер. Стереоспецифичность действия катализатора может быть объяснена либо тем, что бутен-1 быстрее реагирует с *цис*-бутенилкарбанионом, либо тем, что *цис*-бутенилкарбанион присутствует в реакционной среде в больших концентрациях. Последняя интерпретация более вероятна¹³⁰, что можно объяснить появлением дополнительной стабилизированной резонансом структуры¹:



Показано¹²³, что дисперсия Li на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не так активна, как соответствующий натриевый катализатор. Авторы¹³⁰ считают, что одной из причин высокой активности последнего контакта может быть образование

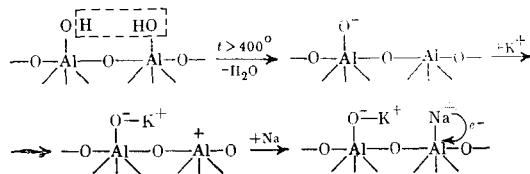
натрийорганических соединений из щелочного металла и активных примесей в олефинах. Это мнение основано на данных^{122, 123, 129, 131–134}, что натрий в присутствии некоторых органических соединений, например хлорбензола и хлортолуола, значительно легче изомеризует олефины.

Другой причиной может быть замена натрием протонов гидроксильных групп на поверхности окиси алюминия, что приводит к подавлению бренстедовской кислотности при одновременном значительном усилении основности анионов кислорода^{130, 135}. Образование карбанионов в этом случае можно объяснить следующей схемой¹³⁵:



Эта гипотеза позволяет объяснить также повышение активности катализатора «На на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ » в реакциях миграции кратной связи в гексенах и винилнорборнене (5-винилбицикло[2, 2, 1]гептене-2) при модифицировании окиси алюминия растворами поташа^{136–140}. Как известно, при предварительной термообработке в вакууме или в токе инертного газа происходит дегидратация поверхности этого окисла и образуются люисовские кислотные и основные центры^{141, 142}. Ионы K^+ из раствора поташа дезактивируют люисовские основные и остаточные бренстедовские кислотные центры^{143, 144}, а натрий, по-видимому, образует ион, связанный одноэлектронной связью с поверхностью Al_2O_3 ¹⁰². Наглядным свидетельством ионизации натрия является появление синей окраски при нанесении щелочного металла¹⁰². Аналогичная картина изменения цвета наблюдается при растворении щелочных металлов в аммиаке. Образование ионов при этом известно и подтверждается многими методами, в частности высокой электропроводностью раствора¹⁴⁵.

Повышение активности катализатора «На на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ » в тех случаях, когда носитель термоактивирован при 400–500°, связано вероятно с тем, что атом натрия образует с поверхностью-ненасыщенным атомом алюминия (люисовским кислотным центром) активный катализитический комплекс, например такой, как представлен на схеме¹⁰²:



К аналогичным выводам пришли авторы¹⁴⁶, изучавшие изомеризацию α -бутилена на калии, нанесенном на γ -, η -, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и кварце.

Для изомеризации бутенов, пентенов и гексенов рекомендуется использовать не только катализатор «натрий на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ »^{147–151} или на молекулярных ситах^{152, 153}, а также близкие по природе контакты — калий или амид калия на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^{154–156} и комплекс графита со щелочным металлом¹⁵⁷. Замечено усиление изомеризующей способности катализатора «На на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ » при продувке его воздухом¹⁵¹. Описана кинетика изомеризации винилнорборнена на амиде калия в жидком аммиаке¹⁵⁸. В отличие от термической изомеризации этого углеводорода¹⁵⁹, приводящей к образованию тетрагидроиндена (бицикло[4, 3, 0]нонадиена), реакция, катализируемая основанием, ведет лишь к миграции кратной связи, не затрагивая кольца.

Как правило, в описанных процессах из α -олефинов получают алкены с внутренним положением двойной связи. Однако предлагается получать^{160, 161} α -алкены из их β - и γ -изомеров, используя смещение термодинамического равновесия путем отгонки из реакционной зоны целевых α -олефинов, которые, как правило, более легколетучи, чем их изомеры. Хотя в принципе эта идея не вызывает возражений, при ее осуществлении придется столкнуться с трудностью выделения целевых продуктов из равновесной смеси, где содержание первых относительно мало. Более эффективным является получение 4-метилпентена-1 из 2-метилпентена-1 и 2-метилпентена-2 методом так называемой «противотермодинамической изомеризации» в присутствии боридов, разработанной Циглером^{162, 163}. Продукты этой реакции содержат 45—70% целевого продукта.

Парофазная димеризация и содимеризация алкенов на трегерных катализаторах, содержащих щелочной металл или его соединение, характеризуются высокой конверсией сырья, повышенной селективностью и большой продолжительностью непрерывной работы катализатора. Для приготовления таких катализаторов чаще всего рекомендуется применять калий и натрий или их смеси, реже литий, рубидий и цезий. В качестве носителей используются неорганические окислы, например MgO , Al_2O_3 , CaO , ZnO , алюмо- и магнийсиликаты^{164—175}, соли неорганических кислот: K_2CO_3 , K_2SiF_6 , $NaCl$, KCl и др.^{173, 176, 177}, гидриды щелочно-земельных металлов¹⁷⁹, металлы: Al , Mg , Cu , Ag , Fe , Co , Ni и их смеси^{180—184}, кристаллические цеолиты¹⁸⁵.

Активный катализатор конверсии олефинов получен при нанесении калия на окись магния. Указывается, что селективность димеризации и содимеризации алкенов по целевому α -олефтину повышается, когда носитель прокален при 500—1000°¹⁶⁶. Предлагается также^{167—173} использовать калий или амид калия на окиси алюминия. Авторы считают, что состав димера пропилена, полученного на этих контактах, определяется величиной удельной поверхности трегера. Судя по приведенным ими данным, наиболее высокий выход α -олефинов достигается в том случае, когда окисел имеет небольшую удельную поверхность. Уменьшение поверхности проводилось путем прокалки носителя до 1200°, но авторы^{167—169} не учитывали, что при этом происходит также переход из γ -формы окиси алюминия в α -форму, т. е. изменяется не только величина удельной поверхности, но и другие поверхностные свойства, например кислотность.

Изучение влияния пористости носителя на выход 4-метилпентена-1 при димеризации пропилена⁷⁴ показало, что с уменьшением радиуса пор падает содержание этого α -олефина в димере и растет выход его β -, γ - и ω -позиционных изомеров.

Гидриды щелочных металлов выгодно отличаются от чистых щелочных металлов большей скоростью димеризации и значительно уменьшенным периодом формирования контакта^{186—191}. Предлагается использовать гидриды не всех щелочных металлов, а только наиболее реакционноспособных — калия, рубидия, цезия или их смесей на носителях: саже, карбонатах калия, рубидия и цезия или порошкообразном стекле^{186, 189, 190}. Высокая активность контакта и селективность процесса димеризации пропилена в 4-метилпентен-1 (~90—92%) были достигнуты на катализаторе, представляющем собой смесь калия, меди и алкоголята натрия¹⁹² или калия¹⁸³. Описаны контакты из щелочных металлов или их гидридов с углем^{193—210}. На них получены в основном метилпентены с внутренним расположением кратной связи. Исключения составляют катализаторы, имеющие аминогруппу¹⁹³, а также слоистые комплексы с общей формулой MC_x при определенном соотношении щелочной металла — угле-

род^{195, 197, 198, 209, 210}. Рассмотрение физико-химических основ реакций на таких комплексах проведено в²¹¹.

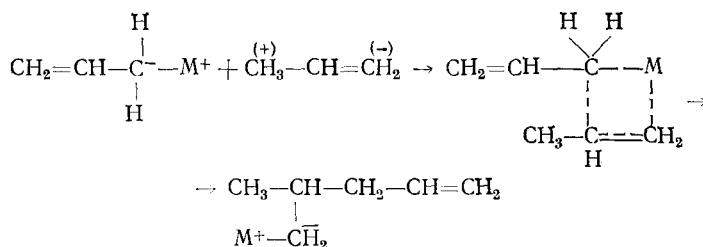
Сопоставление различных катализаторов димеризации пропилена в 4-метилпентен-1^{102, 212-236} позволило сделать вывод, что наиболее эффективными контактами являются элементарные щелочные металлы на карбонатах щелочных металлов^{177, 213-232}. Замечено, что состав продуктов этой реакции незначительно меняется при переходе от одного щелочного металла к другому. Решающее влияние на направление реакции в сторону образования того или иного изомера имеет природа и поверхностные свойства носителя¹⁰². Так, при нанесении щелочного металла на поташ (удельная поверхность $S=0,15 \text{ м}^2/\text{г}$) пропилен димеризуется в основном в 4-метилпентен-1²¹³⁻²²⁰, на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S=250 \text{ м}^2/\text{г}$) — в 2-метилпентен-2¹⁶⁷. На контакте «Na на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ » ($S=14 \text{ м}^2/\text{г}$) образуются в основном цис- и транс-4-метилпентены-2^{102, 169}.

Величина поверхности, однако, не является, по-видимому, единственным критерием эффективности носителя. Например, натрий, нанесенный на керамику, пемзу или фаянсовый носитель с неразвитой поверхностью, оказался неактивным в реакции димеризации пропилена¹⁰².

Высокую активность показали катализаторы, содержащие щелочной металл на неорганических солях щелочных металлов: галогенидах, сульфатах, силикатах и карбонатах^{213, 228}.

Описанные экспериментальные данные не объяснимы на основе механизма реакции, предусматривающего промежуточное образование карбанионов в качестве отдельной кинетической частицы⁵⁸. Очевидно, если действительно реакционным центром является карбанион, то при таком механизме реакции роста способность к реакции олигомеризации должны иметь только виниловые соединения, обладающие электроноакцепторной способностью, поскольку карбанион является электронодонорным реагентом. Этиленовые и двутетиленовые углеводороды, относящиеся к реагентам с электронодонорной способностью^{237, 238}, не должны присоединять карбанион и поэтому не должны олигомеризоваться под действием веществ, способных образовывать последние²³⁷.

Эти факты лучше объяснимы на основе анионно-координационного механизма²³⁹, который основывается не на карбанионе, а на ионном агрегате, содержащем наряду с карбанионом еще и ион металла. Переходное состояние в этом случае представляет собой четырехчленный цикл²³⁹ и для димеризации пропилена может быть представлено схемой¹⁰²:



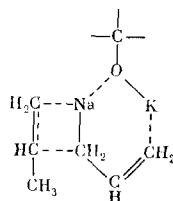
Определенной координации при присоединении мономера к активному центру, по-видимому, способствует также поляризация молекулы олефина в результате $\pi-\delta$ -сопряжения, которая обнаруживается многими способами, например, с помощью изотопного обмена^{5, 240, 241}.

Как показано ранее²¹², при димеризации пропилена на щелочных металлах, диспергированных в инертных углеводородных растворителях, натриевые катализаторы обладают низкой активностью. Однако при нанесении натрия на соль неорганической кислоты (например, карбонат

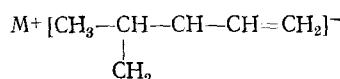
калия) или на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, получаются катализаторы димеризации пропилена более эффективные, чем калиевые²²⁸. Причину этого явления некоторые авторы видят в вытеснении натрием калия из соли неорганической кислоты^{74, 242}. Более вероятным представляется предположение²⁴³ о том, что активирование аллилнатриевых соединений солями неорганических кислот происходит вследствие образования на поверхности носителя так называемого «двойного координационного комплекса». Такие комплексы образуются с соединениями, в которых связь металла — углерод со-пряжена с двойной связью или фенильной группой^{17, 243}. Они представляют собой ионные агрегаты, где атомы щелочных металлов проявляют как основную, так и координационную валентность^{237, 244}. Реакция, по мнению автора²⁴⁴, протекает путем адсорбции молекулы на ионном агрегате с координацией и активацией мономерной молекулы на его поверхности и последующим взаимодействием с локализованным там же анионом. Причину увеличения активности он видит в том, что при образовании комплекса усиливается поляризация связи $M^{6+}—C^{\delta-}$.

Показано, что активность контакта растет в том случае, когда в используемых неорганических солях расстояние r , равное сумме ионных радиусов, больше 2,75 Å и комплекс содержит разные щелочные металлы²⁴⁵.

Результаты работ по подбору катализатора димеризации и содимеризации олефинов хорошо согласуются с приведенными исследованиями полимеризационных процессов, проведенных Мортоном^{243, 244}. Это дает основание полагать, что активирование аллилнатрия углекислым калием связано с образованием «двойного координационного комплекса», причем селективность реакции объясняется избирательной адсорбцией мономерной молекулы в его поле, и переходное состояние при димеризации пропилена можно представить схемой¹⁰²:



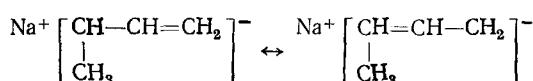
Подтверждением этих взглядов на механизм реакции могут служить данные²⁴⁶, о том что добавки ртути или переходных металлов к контакту «натрий на K_2CO_3 » довольно заметно изменяют скорость, но не меняют распределение продуктов реакции. Авторы пришли к выводу²⁴⁶, что лимитирующей стадией реакции является адсорбция пропилена. Показано^{102, 247}, что скорость и селективность реакции димеризации пропилена зависят от содержания металлического натрия в составе контакта. Хемблинг²⁴⁷ видит причину изменения избирательности в изомеризации 4-метилпентена-1, катализируемой натрийаллилом. Однако этот механизм представляется маловероятным, так как аллилкарбанион является сравнительно слабым основанием, а 4-метилпентен-1 очень слабой кислотой. Более вероятным является механизм Шоу⁶⁹ с обрывом цепи через димер, где в роли металлирующего агента выступает сильное основание — изогексенилкарбанион:



Изучение состава высокомолекулярных побочных продуктов реакции димеризации пропилена на контакте «На на поташе» показало, что они состоят в основном из олефинов C_9 , которые образуются по механизму присоединения димера к аллильному активному центру, ответственному за димеризацию²⁴⁸.

В отличие от димеризации пропилена, димеризация этилена на контакте «На на K_2CO_3 » протекает с незначительными скоростями, что связано, по-видимому, с трудностью замещения протона в винильной группе¹⁰⁰. В продуктах реакции содержатся в основном бутен-1 и 3-метилпентен-1. Последний образуется, по-видимому, по механизму присоединения молекулы этилена к втор-бутенильному карбаниону^{* 100, 247}.

Димеризация бутена-1 протекает с более высокой скоростью, чем этилена, вследствие того, что, как было уже показано ранее, бутен-1 металлизируется быстрее. Образовавшиеся при этом две структуры карбанионов



дают при присоединении следующей молекулы бутена-1 3,4-диметилгексен-1 и 5-метилгексен-2¹⁰⁰, как и следовало ожидать на основе постулируемого механизма.

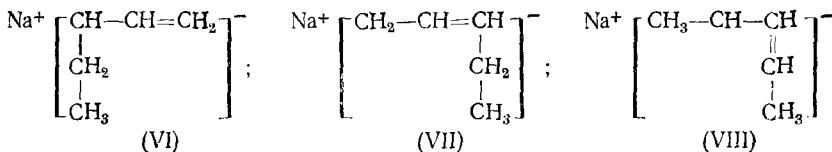
Содимеризация этилена и бутена-1 на катализаторе «На на K_2CO_3 » протекает примерно на порядок быстрее, чем димеризация бутиленов. Это объясняется наличием в рассматриваемой реакции легко металлизующегося алкена — бутена-1 и этилена, обладающего высокой скоростью присоединения к карбаниону. Основные продукты этой реакции — 3-метилпентен-1 и гексены-2 (с преобладанием первого) — образуются в результате присоединения этилена к первой или второй структуре втор-бутенильного карбаниона, соответственно^{100, 247}. При содимеризации этилена с пропиленом на этом контакте при 80—120° получены 92 вес.% пентенов, 5,2 вес.% гептенов и лишь 2,6 вес.% гексенов. Таким образом, в указанном температурном диапазоне присоединение этилена к аллильному аниону происходит примерно в 40 раз быстрее, чем пропилен (в пентеновой фракции преобладает пентен-1, а в гексеновой — 4-метилпентен-1)²⁴⁷.

Заметно выше в реакциях содимеризации с участием этилена выход высокомолекулярных олефинов, в частности C_7 и C_8 . Кроме того, скорость образования октенов при содимеризации этилена и бутена-1 растет по мере увеличения содержания этилена в сырье¹⁰³. Состав олефинов C_8 (основные продукты — 3-метилгептен-1, октены-4, 3-метил-3-этилпентен-1, 3-метилгептен-3, 4-этилгексен-2 и 5-метилгептен-3) свидетельствуют о том, что эти алкены образуются в результате последовательного присоединения двух молекул этилена к бутенилкарбаниону, а не при димеризации бутиленов¹⁰³.

Гептены, образующиеся в качестве побочных продуктов при содимеризации этилена и пропилен на катализаторе «На на поташе», содержат в основном 3-этилпентен-1, а также примеси цис- и транс- гептенов-3 и цис- и транс-4-метилгексенов-2^{247, 249}. Образование этих алкенов можно объяснить присоединением этилена к трем видам анионов, которые могут

* Здесь и далее принято сокращение «...присоединение к карбаниону...», которое следует понимать как «присоединение молекулы олефина к активному центру, содержащему названный карбанион».

образовываться при металлизации *n*-пентенов:



Те же олефины получены при прямом синтезе гептенов из этилена и пентена-1^{247, 249}. Однако содержание 3-этилпентена-1 и гептенов-3 составляет примерно 86 и 11 вес.% соответственно, что несколько выше распределения карбанионов (VI) и (VII) в продуктах металлизации, равном 4 : 1¹⁷. Еще ниже содержание 4-метилгексенов-2 (продукты присоединения этилена к карбаниону (VIII)) — 2,6 вес.%, что можно было бы объяснить низким содержанием пентенов-2 в реакционной зоне. Однако при содимеризации этилена и пентенов-2 скорость реакции несколько выросла, а содержание 4-метилгексенов-2 увеличилось незначительно²⁴⁹. Повышенный выход *n*-гептенов в этой реакции был достигнут только при одновременном изменении природы щелочного металла как в «активной составляющей», так и в носителе контакта. Так, при переходе от катализатора «Na на K₂CO₃» к «K на Li₂CO₃» удалось резко (до 50%) увеличить выход линейных олефинов C₇²⁵⁰.

Объяснить эти данные можно на основе механизма, учитывающего не только относительную устойчивость и реакционную способность различных анионов, но и влияние катионов металлоорганического соединения и неорганического носителя. По-видимому, решающими факторами, ответственными за специфичность действия катализатора, являются устойчивость и реакционная способность комплекса между анионом, катионом и неорганической солью щелочного металла¹⁰².

Возможность использования в качестве сырья содимеризационных процессов β -олефинов является чрезвычайно привлекательной, так как позволяет, во-первых, на их базе получать ценные α -олефиновые мономеры для синтеза термостойких пластмасс (т. пл. = 350—420°)²⁵¹, во-вторых, привлечь новые сырьевые источники, например нефтезаводские фракции²⁵², продукты диспропорционирования^{253—255} или изомеризации низших моноолефинов²⁴⁹. Меняя состав сырья и носитель для щелочного металла, авторы^{254, 256—261} получили широкий набор метилпентеновых и этилпентеновых позиционных изомеров.

Реакции присоединения пропилена к олефинам на катализаторе «На на K_2CO_3 » требуют использования более жестких температурных условий ($t = 140-170^\circ$)²⁶², чем реакции присоединения этилена к этим же алканам ($80-100^\circ$)²⁴⁷. Показано, что в случае эквимолекулярной смеси пропилена и бутена-1 скорость присоединения пропилена к смеси аллильного и бутенильного анионов примерно в 15 раз выше, чем бутена-1. Наличие метильного заместителя у бутенильного аниона снижает скорость присоединения олефинов в этом случае в семь раз по сравнению с аллильным²⁴⁷.

Как правило, эффективной реакции олигомеризации на катализаторах с бескислотным носителем предшествует достаточно длительный период формирования комплекса, в течение которого происходит металлирование олефинов и образование активных центров, содержащих карбанионы. Величина этого периода уменьшается в присутствии щелочных контактов с кислотным трегером. Он может быть сокращен обработкой катализатора до начала реакции водородом или легко металлирующимся олефином^{223, 256}. Предлагается также вместо обработки водородом наносить готовые гидриды щелочных металлов¹⁹¹. По окончании индук-

ционного периода скорость реакций стабилизируется на длительное время^{225, 247}, что свидетельствует в пользу предположения о протекании реакции при постоянном числе активных центров. Потеря активности происходит за счет постепенного экранирования поверхности продуктами глубокого уплотнения, которые образуются, вероятно, путем дегидрирования⁶⁸, дегидроциклизации и так называемого «внутреннего алкилирования», описанного Ричи и сотр.²⁶³. В результате последней реакции возможно образование циклических соединений, например метилциклоалканов⁶⁸.

Регенерацию такого катализатора проводят водородом^{220, 221}, при этом, по-видимому, протекает гидрирование продуктов уплотнения, имеющих дефицит водорода (1 атом Н на два атома С)⁶⁸. Хотя щелочные металлы не являются переходными, они катализируют гидрирование ароматических молекул, причем каталитическая активность растет от лития к рубидию. Наиболее активным катализатором этой реакции является натрий на углекислом калии²⁴². Возможность регенерации трегерных щелочнометаллических катализаторов в сочетании с длительным периодом работы между регенерациями (не менее 800 час), высокой селективностью и активностью^{217, 224, 247, 264}, делает эти контакты перспективным для осуществления реакций олигомеризации олефинов. Не случайно именно на этих катализаторах осуществлен первый промышленный процесс димеризации пропилена в 4-метилпентен-1²⁶⁴; работы по их модификации продолжаются^{180–185, 246, 265–267}.

Наметилась тенденция использования щелочных металлов на носителях, в частности «Na на K₂CO₃»²⁶⁸ или комплексов щелочных металлов с углеродом²⁶⁹, для проведения реакций алкилирования, которые ранее изучались в присутствии дисперсий щелочных металлов или их комплексов с ароматическими углеводородами.

Полимеризации диолефинов в присутствии основных катализаторов посвящено столь большое число работ, что даже простое их перечисление в рамках данного обзора затруднительно. Заметим лишь, что в последние годы преобладает мнение, что и эти реакции протекают по «анионно-координационному»²³⁹ или «координационному»²³⁷ механизму, предусматривающему образование активных центров, содержащих металлоорганические соединения щелочных металлов²⁷⁰. Протекающие с более высокими скоростями превращения диенов являются нежелательными побочными реакциями при превращениях менее реакционноспособныхmonoолефинов, так как образование и дегидроциклизация высокомолекулярных полимеров диенов приводят к быстрой дезактивации катализатора. В связи с этим содержание примесей диенов и ацетиленистых соединений в сырьевых олефинах регламентируется на уровне 5 млн⁻¹²¹³. Как показано в^{271, 272}, диены в присутствии monoолефинов образуют на щелочных катализаторах не только гомополимеры, но и сополимеры с алкенами.

Хотя синтез полиолефинов на трегерных щелочных катализаторах осуществлен еще в 1954 г.²⁷³, эти работы развития не получили и исследования продолжались главным образом в области димеризации и со-димеризации олефинов. Лишь в последние годы появились сообщения о получении олигомеров этилена C₁₀—C₁₆ с узким молекулярно-весовым распределением²⁷⁴. Используя катализатор «Na на γ-Al₂O₃», содержащий 0,2—2,1% OH-групп, можно получить²⁷⁴ олефины детергентного ряда, содержащие до 50% α-олефинов. Это сравнительно высокое содержание поверхностных гидроксильных групп отличает их от катализаторов димеризации олефинов, где содержание OH-групп сводилось к минимуму термоактивацией носителя при 500°.

* * *

Таким образом, рассмотрение некоторых реакций алканов на основных катализаторах показывает, что они, вероятно, происходят с промежуточным образованием органических соединений щелочных металлов, закономерности синтеза и превращений которых являются определяющими в специфичности протекания этих реакций и составе их продуктов. Являясь высокореакционными соединениями вследствие ионного характера связи С—М, эти вещества ускоряют реакции димеризации, содимеризации, олигомеризации, изомеризации, алкилирования и гидрирования низкомолекулярных monoолефинов. Взаимодействие карбанионной и металлической компонент этих соединений определяется скорее всего не только электростатическими, но и обменными силами и существенно зависит как от структуры карбаниона, так и от природы щелочного металла. В переходном состоянии, по-видимому, не образуются свободные карбанионы, а лишь происходит электронный сдвиг в направлении образования C^- . Участие двух центров катализатора в переходном состоянии способствует повышению избирательности реакции. Модифицирование катализаторов — органическими производными щелочных металлов — неорганическими носителями и добавками к ним позволяет повысить активность и селективность этих контактов, а в ряде случаев является эффективным методом изменения направления реакции. Результаты, достигнутые при использовании трегерных щелочно-металлических катализаторов, свидетельствуют о том, что на их основе могут быть созданы перспективные процессы переработки олефинов.

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Пайнс, Л. Шаап, Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции, «Мир», М., 1960, стр. 342.
- И. И. Письман, Промышленное производство 4-метилпентена-1, ЦНИИТЭнефтехим, М., 1969.
- В. Ш. Фельдблум, Н. В. Обещалова, Успехи химии, 37, 1835 (1968).
- Ж. Лебебр, И. Шовен, Аспекты гомогенного катализа, «Мир», М., 1973, стр. 158.
- А. И. Шатенштейн, Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях, Изд-во АН СССР, М., 1960.
- А. А. Morton, M. L. Brown, J. Am. Chem. Soc., 69, 160 (1947).
- П. Шорыгин, Исследования в области металлоорганических соединений натрия, М., 1910.
- К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений лития, натрия, калия, рубидия и цезия, Изд-во АН СССР, М., 1949.
- Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1954, стр. 29.
- D. Bryce-Smith, J. Chem. Soc., 1954, 1079.
- A. A. Morton, J. T. Massengale, M. L. Brown, J. Am. Chem. Soc., 67, 1620 (1945).
- H. Gilman, L. Tolman, Там же, 68, 522 (1946).
- A. A. Morton, J. B. Davidson, T. R. P. Gibb, E. L. Little, E. F. Clarke, A. G. Green, Там же, 64, 2250 (1942).
- H. Gilman, R. L. Bebb, Там же, 61, 109 (1939).
- H. Gilman, A. L. Jacobi, J. Org. Chem., 3, 108 (1938).
- A. A. Morton, F. D. Marsh, R. D. Coombs, A. L. Lyons, S. E. Penker, H. E. Ramsden, V. B. Baker, E. L. Little, R. L. Letsinger, J. Am. Chem. Soc., 72, 3785 (1950).
- A. A. Morton, M. E. T. Holden, Там же, 69, 1675 (1947).
- A. A. Morton, E. L. Little, W. O. Strong, Там же, 65, 1339 (1935).
- A. A. Morton, Ind. Eng. Chem., 42, 1483 (1950).
- A. A. Morton, E. D. Lanpher, J. Org. Chem., 20, 839 (1955).
- T. H. Плиев, В. А. Серов, В. Т. Склар, Нефтехимия, 6, 916 (1966).
- T. H. Плиев, В. Т. Склар, В. А. Серов, Там же, 7, 436 (1967).
- Ю. Т. Гордаш, И. А. Чернышев, В. А. Серов, Там же, 9, 429 (1969).
- В. А. Серов, И. А. Чернышев, Ю. Т. Гордаш, Ж. общ. химии, 39, 2720 (1969).

25. Т. Н. Плиев, И. А. Чернышев, ДАН СССР, 186, 350 (1969).
26. Ю. Т. Гордаш, И. А. Чернышев, В. А. Серов, Т. Н. Плиев, Нефтехимия, 11, 350 (1971).
27. Ю. Т. Гордаш, В. А. Закупра, В. А. Серов, В. Т. Склар, В. С. Добров, Нефтехимия, 7, 765 (1967).
28. Ю. Т. Гордаш, И. А. Чернышев, В. А. Серов, Нефтепереработка и нефтехимия, Респ. межвед. сб., вып. 8, Киев, 1972, стр. 1.
29. A. A. Morton, M. L. Brown, M. E. T. Holden, R. L. Letsinger, E. E. Magat, J. Am. Chem. Soc., 67, 2224 (1945).
30. J. B. Conant, C. W. Wheland, Там же, 54, 1212 (1932).
31. W. K. McEven, Там же, 58, 1124 (1936).
32. А. И. Шатеништейн, Успехи химии, 21, 914 (1952).
33. Э. Стрейтвайзер, Дж. Хэммонс, в кн. Новые проблемы физической органической химии, «Мир», М., 1969, стр. 10.
34. A. Streitwieser, J. J. Brauman, J. H. Hammons, A. H. Pudjoamaka, J. Am. Chem. Soc., 87, 384 (1965).
35. Д. Крам, Основы химии карбанионов, «Мир», М., 1967.
36. R. M. Selinger, R. E. Dassy, Tetrahedron Letters, 11, 729 (1963).
37. R. E. Dassy, W. Kitching, T. Psarras, R. Selinger, A. Chen, T. Chivers, J. Am. Chem. Soc., 88, 450 (1966).
38. D. E. Appelquist, D. F. O'Brien, Там же, 85, 743 (1963).
39. О. А. Рeutов, К. П. Бутин, И. П. Белецкая, Усп. химии, 43, 35 (1974).
40. А. И. Шатеништейн, И. О. Шапиро, Там же, 37, 1946 (1968).
41. А. И. Шатеништейн, Там же, 24, 377 (1955).
42. В. А. Пальм, Введение в теоретическую органическую химию, «Высшая школа», М., 1974.
43. В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплоск, К. В. Данилович, ДАН СССР, 111, 1257 (1956).
44. C. S. Jonnson, M. A. Weiher, I. S. Waugh, D. Seiferth, J. Am. Chem. Soc., 83, 1306 (1961).
45. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, в сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», М., 1968, стр. 87.
46. D. Seyferth, T. F. Jube, J. Organomet. Chem., 8, 13 (1967).
47. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Методы элементоорганической химии, кн. 2, «Наука», М., 1971, стр. 951.
48. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, «Мир», М., 1973, стр. 85.
49. К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум, Квантовая органическая химия, «Мир», М., 1967, стр. 25.
50. Д. К. Айрис, Карбанионы в органической химии, «Химия», Л., 1969, стр. 9.
51. D. Bryce-Smith, J. Chem. Soc., 1954, 1081.
52. D. Bryce-Smith, V. Cold, D. P. Satchell, Там же, 1954, 2743.
53. А. А. Петров, Х. В. Балыян, А. Т. Троценко, Органическая химия, «Высшая школа», М., 1973, стр. 223.
54. И. А. Чернышев, Канд. дис., ИНХС АН СССР, М., 1971.
55. J. C. Jungers, H. S. Taylor, J. Phys. Chem., 4, 94 (1936).
56. Пат. США 2466694 (1949); С. А., 43, 5640 (1949).
57. Пат. США 2492693 (1949); С. А., 44, 4921 (1950).
58. V. Mark, H. Pines, J. Am. Chem. Soc., 78, 5946 (1956).
59. Англ. пат. 824917 (1959); С. А., 54, 7557 (1960).
60. Англ. пат. 868945 (1961); С. А., 56, 1342 (1962).
61. Пат. США 2986588 (1961); С. А., 56, 319 (1962).
62. Пат. США 3006976 (1960); С. А., 56, 4681 (1962).
63. Франц. пат. 1364460 (1964); С. А., 62, 443 (1965).
64. Нидерл. заявка 6604074 (1966); С. А., 66, 85444 (1967).
65. Пат. СССР 3177194 (1968); Бюлл. изобр., 1971, № 30, 212.
66. Пат. США 3028441 (1962); С. А., 57, 4941 (1962).
67. Англ. пат. 887264 (1962); С. А., 58, 7414 (1963).
68. W. W. Bush, G. Holzman, A. W. Shaw, J. Org. Chem., 30, 3290 (1965).
69. A. W. Shaw, C. W. Bittner, W. V. Bush, G. Holzman, Там же, 30, 3286 (1965).
70. Франц. пат. 1410776 (1965); С. А., 65, 7054 (1966).
71. Ю. А. Агаджанов, П. И. Маркосов, А. А. Луценко, Нефтепереработка и нефтехимия, 1972, № 2, 33.
72. Ю. А. Агаджанов, П. И. Маркосов, А. А. Луценко, Хим. пром., 1971, № 2, 33.
73. Англ. пат. 1248549 (1971); С. А., 45, 151342 (1971).
74. J. B. Wilkes, VII World Petroleum Congress, Panel Discussion № 22, Mexico, 1967.
75. Франц. пат. 1567658 (1967); С. А., 71, 12349 (1969).
76. Пат. США 3185745 (1965); С. А., 63, 4160 (1965).
77. Пат. США 3255272 (1966); С. А., 65, 3743 (1966).
78. Пат. США 3104271 (1963); С. А., 60, 1585 (1964).
79. Англ. пат. 914144 (1962); С. А., 58, 444 (1963).

80. Пат. США 3094573 (1963); С. А., 59, 13821 (1963).
81. Пат. США 3219723 (1965); С. А., 64, 3347 (1966).
82. Пат. США 3219724 (1965); С. А., 64, 3347 (1966).
83. Япон. пат. 21161 (1973); РЖХим., 1974, 12Н3.
84. Япон. пат. 19622 (1964); РЖХим., 1966, 23Н20.
85. Япон. пат. 12905 (1964); РЖХим., 1966, 21Н17.
86. Япон. пат. 20373 (1962); С. А., 63, 16211 (1965).
87. Бельг. пат. 641774 (1964); 63, 6858 (1965).
88. Заявка ФРГ 1953490 (1971); С. А., 75, 19677 (1971).
89. Англ. пат. 1216595 (1970); С. А., 71, 123494 (1969).
90. Япон. пат. 43365 (1971); РЖХим., 1972, 17Н8.
91. Англ. пат. 933700 (1963); С. А., 60, 2749 (1964).
92. Заявка ФРГ 1953489 (1971); С. А., 75, 35095 (1971).
93. Hydrocarbon Processing, 46, № 11, 204 (1967).
94. Пат. США 344964 (1969); РЖХим., 1970, 15Н23.
95. Пат. США 3216947 (1965); С. А., 64, 4741 (1966).
96. Франц. пат. 1367095 (1965); С. А., 62, 9004 (1965).
97. Франц. пат. 1315997 (1963); С. А., 59, 7372 (1963).
98. *J. B. Wilkes, J. Org. Chem.*, 30, 3231 (1967).
99. Пат. США 2987558 (1961); С. А., 55, 24567 (1961).
100. *B. R. Анишес, И. И. Письман, В. М. Макаров, К. Л. Тарайн, А. Е. Портянский, А. Г. Фонкич*, Нефтехимия, 14, 228 (1974).
101. *C. D. Broddus, T. J. Logan, T. J. Flault*, J. Am. Chem. Soc., 28, 1174 (1963).
102. *B. R. Анишес, Канд. дисс.*, АзНЕФТЕХИМ им. Азизбекова, Баку, 1971.
103. *B. R. Анишес, И. И. Письман, В. М. Макаров, А. Г. Фонкич, А. Е. Портянский, Р. В. Максимова*, Нефтехимия, 14, 859 (1974).
104. *N. F. Foster, R. J. Cvetanovicik*, J. Am. Chem. Soc., 82, 4274 (1960).
105. Пат. США 2740820 (1956); С. А., 50, 16823 (1956).
106. *F. Asinger, B. Fell, J. Collin*, Chem. Ber., 96, 716 (1963).
107. *И. В. Гостунская, Б. А. Казанский*, Ж. общ. химии, 25, 1995 (1955).
108. *И. В. Гостунская, Н. И. Тюнькина, Б. А. Казанский*, ДАН СССР, 108, 473 (1956).
109. *И. В. Гостунская, Н. Б. Добросердова, М. П. Берникова, Б. А. Казанский*, Кинетика и катализ, 1, 613 (1960).
110. *Б. А. Казанский И. В. Гостунская*, сб. Катализ в высшей школе, Труды I Межвузовской конф. по катализу, ч. 1, М., 1962, стр. 341.
111. *Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, М. Ю. Лукина, И. В. Гостунская*, Хим. наука и промышленность, 2, 172 (1957).
112. *И. В. Гостунская*, Канд. дисс., МГУ, М., 1957.
113. *Б. А. Казанский, И. В. Гостунская, С. Е. Чеснокова, Н. Б. Добросердова, А. И. Леонова*, Нефтехимия, 8, 871 (1963).
114. *А. И. Шатенштейн, Л. Н. Васильева, Н. М. Дыхно, Е. А. Израилевич*, ДАН СССР, 85, 381 (1952).
115. *А. И. Шатенштейн, Е. А. Яковлева*, Ж. общ. химии, 28, 1713 (1958).
116. *И. В. Астафьев, А. И. Шатенштейн*, Ж. оптики и спектроск., 6, 631 (1959).
117. *H. F. Herbrandson, D. S. Mooney*, J. Am. Chem. Soc., 79, 5809 (1957).
118. *A. Schrieheim, J. E. Hojman, C. A. Rowe*, Там же, 83, 3731 (1961).
119. *A. Schriesheim, C. A. Rowe*, Там же, 84, 3160 (1962).
120. *S. Bank, J. A. Rowe, A. Schriesheim*, Там же, 85, 2115 (1963).
121. *A. Schriesheim, C. A. Rowe, L. Naslund*, Там же, 85, 2111 (1963).
122. *H. Pines, H. E. Vesely, V. N. Ipatieff*, Там же, 77, 347 (1955).
123. *H. Pines, H. E. Eschinazi*, Там же, 77, 6314 (1955).
124. *H. Pines, H. E. Eschinazi*, Там же, 78, 1178 (1956).
125. *H. Pines, H. E. Eschinazi*, Там же, 78, 5950 (1956).
126. *L. Reggel, R. A. Friedel, J. Wender*, J. Org. Chem., 22, 891 (1957).
127. *L. Reggel, S. Friedman, J. Wender*, Там же, 23, 1136 (1958).
128. *G. Wittig*, Angew. Chem., 62, 231 (1950).
129. *H. Pines, W. O. Haag*, J. Org. Chem., 23, 328 (1958).
130. *W. O. Haag, H. Pines*, J. Am. Chem. Soc., 82, 387 (1960).
131. *A. Schriesheim, C. A. Rowe*, Tetrahedron Letters, 1962, 405.
132. Пат. США 3213155 (1965); РЖХим., 1966, 23Н22.
133. Пат. США 2804489 (1957); С. А., 52, 711 (1958).
134. *C. D. Broddus*, J. Org. Chem., 29, 2689 (1964).
135. *Дж. Жермен*, Каталитические превращения углеводородов, «Мир», М., 1972, стр. 53, 58.
136. *И. И. Письман, В. Р. Анишес, Ж. А. Мирзоян, Т. М. Саламова, А. Г. Фонкич*, Нефтепереработка и нефтехимия, 1971, № 3, 38.
137. Япон. пат. 8081 (1973); РЖХим., 1974, 12Н5.
138. *И. И. Письман, И. А. Лившиц, Л. М. Коробова, Г. В. Ковалева, Ж. А. Мирзоян, Н. Н. Марасанова, Г. В. Бойр-Каррэ, В. Р. Анишес, Г. В. Васильковская, А. М. Бахшизаде*, Хим. пром., 1973, 655.

139. Ж. А. Мирзоян, Г. В. Ковалева, И. И. Письман, И. А. Лившиц, Л. М. Коробова, М. А. Далин, ДАН АзССР, 30, № 8, 28 (1974).
140. В. Р. Аншелес, Г. В. Брай-Каррэ, И. И. Письман, И. А. Лившиц, Г. В. Ковалева, Ж. А. Мирзоян, Л. М. Коробова, Н. Н. Марасанова, Г. В. Васильковская, Промышленность СК, 1974, № 11, 3.
141. S. G. Hindin, S. W. Weller, J. Phys. Chem., 60, 1501 (1956).
142. Г. Пайнс, Дж. Манассен, Каталит, Стереохимия и механизмы органических реакций, «Мир», М., 1968, стр. 63.
143. A. Malinowski, H. Jedrzejewska, S. Basinski, S. Benbenek, Chim. Ind., 85, 885 (1961).
144. A. Malinowski, S. Basinski, J. Catalysis, 2, 203 (1963).
145. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, «Мир», М., 1969, стр. 263.
146. Б. Н. Бобылев, М. И. Фарберов, Д. И. Эпштейн, Г. М. Богданов, Нефтехимия, 14, 682 (1974).
147. Пат. США 2952719 (1960); С. А., 55, 4360 (1961).
148. Англ. пат. 842136 (1960); С. А., 55, 2084 (1961).
149. Франц. пат. 2103221 (1971); Изобр. за рубежом, 1972, вып. 15, ч. 2, № 8, 138.
150. Англ. пат. 1279255 (1972); Изобр. за рубежом, 1972, вып. 5, ч. 2, № 13, 4.
151. Пат. США 3405196 (1963); С. А., 70, 21630 (1969).
152. Пат. США 3697616 (1972); Изобр. за рубежом, 1972, вып. 15, № 20, 39.
153. Франц. заявка 2128384 (1972); Изобр. за рубежом, 1972, вып. 15, № 20, 79.
154. Бельг. пат. 619715 (1962); С. А., 58, 10074 (1963).
155. Англ. пат. 990465 (1965); С. А., 63, 4161 (1965).
156. Пат. США 3201493 (1965); С. А., 63, 13072 (1965).
157. D. M. Ottmers, H. F. Rage, Ind. Eng. Chem., 58, № 8, Fundamentals, 5, № 3, 302 (1966).
158. Ю. Г. Осокин, В. Ш. Фельдблум, В. С. Дзюба, М. Е. Баснер, сб. Исследования и разработка технологических процессов получения мономеров для СК, вып. 1, НИИМСК, Ярославль, стр. 274.
159. Л. Ф. Титова, Ю. Г. Осокин, Т. Х. Гарбер, Д. М. Лисицин, Д. Н. Чаплиц, Ж. общ. химии, 7, 2286 (1971).
160. А. А. Петров, Нефтехимия, 3, 430 (1963).
161. А. А. Григорьев, Канд. дисс., МИТХТ, М., 1968.
162. K. Ziegler, Angew. Chem., 72, 834 (1960).
163. Бельг. пат. 614784 (1962); С. А., 59, 444 (1963).
164. Голланд. заявка 6402584 (1964); С. А., 62, 5190 (1965).
165. Франц. пат. 1385927 (1965); С. А., 62, 13043 (1965).
166. Голланд. заявка 6402598 (1964); С. А., 62, 6393 (1965).
167. Франц. пат. 1333442 (1963); С. А., 60, 1584 (1964).
168. Пат. США 3175020 (1965); С. А., 63, 1696 (1965).
169. Пат. США 3148157 (1964); С. А., 61, 15973 (1964).
170. Англ. пат. 943690 (1963); С. А., 60, 7858 (1964).
171. Пат. США 3128318 (1964); С. А., 61, 1754 (1964).
172. Англ. пат. 1011354 (1965); Zbl., 1967, № 31, 2515.
173. Япон. пат. 2602 (1972); С. А., 76, 112646 (1972).
174. Япон. пат. 40776 (1972); РЖХим., 1973, 16Н13.
175. Япон. пат. 2205 (1969); РЖХим., 1970, 3Н8.
176. Франц. пат. 1357252 (1964); С. А., 62, 9007 (1965).
177. Англ. пат. 1163091 (1969); С. А., 71, 101269 (1969).
178. Япон. пат. 10129 (1968); С. А., 69, 105856 (1968).
179. Япон. пат. 38767 (1973); С. А., 76, 13780 (1972).
180. Япон. пат. 2603 (1972); С. А., 76, 112647 (1972).
181. Япон. пат. 23048 (1973); РЖХим., 1974, 7Н5.
182. Япон. пат. 40249 (1971); РЖХим., 1972, 22Н6.
183. Пат. США 3755491 (1973); РЖХим., 1974, 13Н5.
184. Япон. пат. 37241 (1973); РЖХим., 1974, 16Н12.
185. Япон. заявка 18201 (1973); Изобр. за рубежом, 1973, вып. 15, № 19, стр. 105.
186. Англ. пат. 978590 (1964); Zbl., 1966, № 37, 2603.
187. Япон. пат. 26826 (1964); РЖХим., 1967, 14Н16.
188. Франц. пат. 1356267 (1964); С. А., 61, 4211 (1964).
189. Франц. пат. 1501379 (1967); С. А., 71, 123488 (1969).
190. Бельг. пат. 618384 (1962); С. А., 59, 11246 (1963).
191. Франц. пат. 1377787 (1964); С. А., 62, 9006 (1965).
192. Франц. пат. 2171040 (1973); Изобр. за рубежом, 1973, вып. 15, № 19, 57.
193. Бельг. пат. 641774 (1964); С. А., 63, 6858 (1965).
194. Пат. США 3375294 (1968); С. А., 68, 104547 (1968).
195. Англ. пат. 912822 (1962); РЖХим., 1963, 18П104.
196. Англ. пат. 912823 (1962); РЖХим., 1963, 18П105.
197. Англ. пат. 912824 (1962); РЖХим., 1963, 18П106.

198. Англ. пат. 912825 (1962); РЖХим., 1963, 18П107.
199. Англ. пат. 912821 (1962); С. А., 59, 5020 (1963).
200. Бельг. пат. 614921 (1962); С. А., 57, 14934 (1962).
201. Бельг. пат. 613324 (1962); С. А., 57, 16395 (1962).
202. Бельг. пат. 618384 (1962); С. А., 59, 11246 (1963).
203. Бельг. пат. 619385 (1962); С. А., 59, 8590 (1963).
204. Англ. пат. 912826 (1962); РЖХим., 1964, 3Н21.
205. Голланд. пат. 123917 (1968); РЖХим., 1969, 7Н18.
206. Англ. пат. 934449 (1963); С. А., 59, 11241 (1963).
207. Англ. пат. 934450 (1963); С. А., 59, 11242 (1963).
208. Англ. пат. 932342 (1963); С. А., 59, 11244 (1963).
209. Франц. пат. 2116059 (1972); РЖХим., 1973, 20Н196.
210. Франц. пат. 2116060 (1972); РЖХим., 1973, 20Н195.
211. Ю. Н. Новиков, М. Е. Вольгин, Успехи химии, 40, 1568 (1971).
212. T. Osaki, N. Yoneda, A. Kazio, O. Hiroshi, Hokaido Daigaku Kugaku bu Kenkyu Hokoku, 1968, 139, С. А., 71, 80569 (1969).
213. Бельг. пат. 616564 (1962); С. А., 58, 2369 (1963).
214. Голланд. заявка 6509224 (1966); С. А., 65, 559 (1966).
215. Франц. пат. 1382602 (1964); С. А., 62, 9006 (1965).
216. Франц. пат. 1413292 (1965); С. А., 64, 4935 (1966).
217. И. И. Письман, М. А. Далин, В. Р. Анишес, Г. В. Васильковская, И. И. Вавилова, ДАН СССР, 179, 608 (1968).
218. Бельг. пат. 614789 (1962); С. А., 59, 1485 (1963).
219. Бельг. пат. 619715 (1962); С. А., 58, 10074 (1963).
220. Бельг. пат. 619714 (1962); С. А., 58, 10322 (1963).
221. Англ. пат. 991705 (1965); РЖХим., 1966, 9Н14.
222. Бельг. пат. 631742 (1963); С. А., 60, 14314 (1964).
223. Англ. пат. 1003576 (1965); С. А., 63, 16112 (1965).
224. Нидерланд. пат. 6604903 (1966); С. А., 66, 29334 (1967).
225. И. И. Письман, В. Р. Анишес, М. А. Далин, Хим. пром., 1969, № 3, 181.
226. Англ. пат. 933253 (1963); РЖХим., 1965, 3С131.
227. Англ. пат. 1043629 (1966); РЖХим., 1967, 16С187.
228. Заявка ФРГ 1618076 (1973); Изобр. за рубежом, 1973, вып. 15, № 1/1, стр. 127.
229. Англ. пат. 1043629 (1966); РЖХим., 1967, 16С187.
230. Англ. пат. 962255 (1964); РЖХим., 1966, 6Н16.
231. Пат. США 3311673 (1967); С. А., 67, 2740 (1967).
232. В. Р. Анишес, И. И. Письман, К. Л. Тарайн, В. М. Макаров, Нефтепереработка и нефтехимия, 1971, № 6, 23.
233. R. D. Deanin, SPE J., 23, № 2, 39 (1967).
234. Англ. заявка 1325680 (1973); Изобр. за рубежом, 1974, вып. 4, № 4, стр. 12.
235. Англ. заявка 1325683 (1973); Изобр. за рубежом, 1974, вып. 4, № 4, стр. 12.
236. Англ. заявка 1325684 (1973); Изобр. за рубежом, 1974, вып. 4, № 4, стр. 13.
237. А. А. Коротков, А. Ф. Подольский, Каталитическая полимеризация виниловых мономеров, «Наука», Л., 1973.
238. R. S. Milliken, J. Phys. Chem., 56, 801 (1956).
239. А. Г. Гантмахер, в сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», М., 1968, стр. 175, 197.
240. А. И. Шатенштейн, Л. Н. Васильева, Н. М. Дыхно, Е. А. Израилевич, ДАН СССР, 85, 381 (1952).
241. А. И. Шатенштейн, Л. Н. Васильева, Там же, 95, 115 (1954).
242. S. Fridman, M. L. Kaufman, W. Irving, Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Preprints, 8, 209 (1964); С. А., 64, 14111 (1966).
243. A. A. Morton, E. E. Magat, R. L. Letsinger, E. L. Little, J. Am. Chem. Soc., 69, 950 (1947).
244. A. A. Morton, Ind. Eng. Chem., 42, 1488 (1950).
245. A. A. Morton, F. H. Bolton, F. W. Collins, E. F. Cluf, Там же, 44, 2876 (1952).
246. L. Forzni, R. Invernizzi, Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., 12, № 4, 455 (1973).
247. J. K. Hambling, Chem. in Brit., 5, № 8, 354 (1969).
248. И. И. Письман, В. Р. Анишес, Т. А. Богданова, А. Е. Портянский, А. Г. Фонкич, М. В. Максимова, В. М. Мамедова, Г. В. Васильковская, Нефтехимия, 12, 70 (1972).
249. Пат. ФРГ 2024132 (1971); С. А., 74, 124754 (1971).
250. Пат. ФРГ 2027133 (1971); С. А., 74, 124755 (1971).
251. R. Bacskai, J. E. Goodrich, J. B. Wilkes, J. Polym. Sci., 10, 1529 (1972).
252. В. М. Макаров, В. Р. Анишес, И. И. Письман, К. Л. Тарайн, Материалы научно-техн. конф. молодых ученых-химиков АзССР, Баку, 1974, стр. 36.
253. Англ. пат. 1216278 (1970); РЖХим., 1971, 13Н14.
254. Англ. пат. 1221709 (1971); С. А., 75, 5193 (1971).
255. Англ. пат. 1282592 (1972); РЖХим., 1973, 8Н9.
256. Англ. пат. 1163092 (1969); С. А., 72, 14479 (1970).

257. Англ. пат. 1142704 (1969); С. А., 70, 67561 (1969).
258. Голланд. заявка 6614728 (1967); С. А., 67, 63698 (1967).
259. Пат. США 3432572 (1969); РЖХим., 1970, 10Н17.
260. Англ. пат. 1127108 (1969); С. А., 76, 26189 (1972).
261. Бельг. пат. 629861 (1963); С. А., 60, 14384 (1964).
262. Англ. пат. 1120515 (1968); С. А., 69, 51511 (1968).
263. E. A. Hill, H. G. Richey, Jr. T. C. Rees, J. Org. Chem., 28, 2161 (1963).
264. J. K. Hambling, R. P. Marthcott, Rubb. Plast. Age, 49, 224 (1968).
265. Англ. заявка 1310099 (1973); Изобр. за рубежом, 1973, вып. 15, № 5, 1.
266. Англ. заявка 1310476 (1973); Изобр. за рубежом, 1973, вып. 15, № 5, 2.
267. Англ. заявка 1310900 (1973); Изобр. за рубежом, 1973, вып. 15, № 5, 2.
268. Англ. пат. 1269280 (1972); РЖХим., 1972, 20Н124.
269. M. A. M. Boezsma, Catal. Rev., 10, 243 (1974).
270. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, Успехи химии, 38, 276 (1969).
271. В. Н. Львов, Каучук и резина, 1940, № 7, 16.
272. И. В. Рокитянский, М. Ю. Леках, Синт. каучук, 1936, № 9, 6.
273. Пат. США 2691647 (1954); С. А., 49, 2115 (1955).
274. Заявка ФРГ 2022330 (1970); С. А., 74, 22409 (1971).

ВНИИ по получению и переработке
низкомолекулярных олефинов,
Баку
