

Нефтехимические аспекты проблемы активации и мягкой селективной функционализации насыщенных углеводородов (обзор)

Е.И. Багрий¹, Л.К. Патриляк²

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
РФ, Москва, Ленинский просп., 29;

²Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02660 Киев, ул. Мурманская, 1; тел.: 559-70-93

Обзор посвящен проблемам активации и селективной функционализации насыщенных углеводородов нефти и газа – важного сырья нефтеперерабатывающей промышленности, нефтехимического и тонкого органического синтеза. Рассмотрены механизмы процессов активации и мягкой селективной функционализации насыщенных углеводородов на металлокомплексных катализаторах. Проанализированы новые подходы к активации алканов на кислотных цеолитных и бифункциональных цеолитсодержащих катализаторах путем их протонирования по метильным группам.

Проблема активации и селективной функционализации насыщенных углеводородов является одной из актуальных в области химической переработки углеводородов нефти и газа. Успешное ее решение обеспечит значительное увеличение доли квалифицированного использования природного углеводородного сырья в нефтехимическом и тонком органическом синтезе для получения ценных народнохозяйственных продуктов. Как известно, во второй половине прошлого века наметилась четкая тенденция развития фундаментальных исследований, направленных на создание новых каталитических систем на основе металлокомплексов, обеспечивающих селективное превращение метана, высших алифатических и алициклических углеводородов при невысоких температурах [1–3]. Интерес к такого рода исследованиям в значительной мере был обусловлен пионерскими работами А.Е. Шилова и соавт. [4, 5], впервые показавшими возможность активации и расщепления связей С–Н в алканах в присутствии комплексов платины.

В проведение фундаментальных научных исследований в области активации и низкотемпературной функционализации насыщенных углеводородов наряду с другими учреждениями включились Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева (ИНХС) РАН и Институт биоорганической химии и нефтехимии (ИБОНХ) НАН Украины.

Отдел каталитического синтеза ИБОНХ НАН Украины сосредоточил усилия на проблемах активации насыщенных углеводородов на цеолитных катализаторах при протекании карбоний-ионных превращений. Главным направлением исследований созданной в 1986 г. в ИНХС РАН для этих целей лаборатории химии углеводородов было выяснение возможности использования металлокомплексных каталитических

систем для осуществления реакций низкотемпературного дегидрирования и селективной окислительной функционализации алканов и циклоалканов. В качестве модельных субстратов наряду с другими углеводородами использовались полициклические нефтяные углеводороды адамантан и алкиладамантаны. Доступность последних обеспечена разработанным в ИНХС РАН методом их получения путем изомеризации трициклических пергидро-ароматических углеводородов в условиях гетерогенного кислотного катализа [6]. В силу особенностей строения и повышенной реакционной способности эти соединения облегчали процесс активации, анализ получаемых продуктов и давали возможность легко дифференцировать селективность протекания реакции по каждому типу С–Н-связей (третичные – вторичные – первичные). По результатам исследования делали предварительные выводы о типе и механизме реакции (как правило, ионные реакции более селективны, чем радикальные). Некоторые из полученных результатов приведены ниже.

1. Дегидрирование

Как известно, реакции дегидрирования при пониженных температурах термодинамически затруднены. В частности, дегидрирование алканов и циклоалканов при 20–150 °С, как правило, протекает без УФ-облучения только в присутствии акцепторов водорода. Так, R.H. Crabtree с соавт. [7] и D. Baudry с соавт. [8] установили, что дегидрирование циклоалканов C₅–C₈ осуществляется на 16-электронных фосфиновых комплексах иридия [7] и рения [8] с образованием соответствующих η-циклогексадиенильных и циклооктадиенильных производных Ir и Re и незначительных количеств бензола при использовании в качестве акцептора водорода трет-бутилэтилена (ТБЭ). Предпочтительное использование ТБЭ обусловлено “удачным” соче-

танием его слабой координационной способностью со значительной величиной ΔG_f , равной минус 91,5 кДж/моль, что обеспечивает получение отрицательной суммарной энтальпии процесса в целом. Реакцию можно осуществить и в каталитическом режиме, однако число каталитических циклов невелико и составляет для различных комплексов от 1,5 до 55. Это обусловлено как деструкцией активных центров, например вследствие побочного циклометаллирования лигандов, так и их ассоциацией с получением неактивных би- и полиядерных комплексов металлов.

Другой важной проблемой, возникающей при осуществлении таких превращений, является повышение конверсии углеводородов и селективности действия катализаторов, так как продукты дегидрирования (олефины) обладают существенно большей комплексобразующей и реакционной способностью по сравнению с исходным субстратом. В этой связи перспективным представлялось направление поиска каталитических систем, способных вызывать селективное превращение первичных продуктов (димеризацию, полимеризацию и т. п.), либо вовлечение последних во вторичные превращения с другими субстратами, т.е. обеспечивать выведение первичных продуктов из координационной сферы катализатора и, тем самым, смещение равновесия реакции в сторону образования продуктов дегидрирования. С этой целью был осуществлен синтез и изучена активность в реакции дегидрирования некоторых новых металлокомплексных соединений рения, содержащих триметилфосфиновые (взамен известных трифенилфосфиновых), пентаметилциклопентадиенильные и другие лиганды; бинарных металлокомплексных систем как потенциальных катализаторов полифункционального действия, а также иммобилизованных металлокомплексных каталитических систем, полученных закреплением металлокомплекса на 4-поливинилпиридине (4-ПВП), привитом на этилен-пропиленовом каучуке (СКЭПТ) [9]. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Как следует из приведенных данных, большинство исследованных катализаторов обладает активностью в реакции дегидрирования цикланов. Вместе с тем, вопреки ожиданиям, гомолигандные ди(триметилфосфин)гидридные комплексы рения имели более низкую (по сравнению с трифенилфосфиновыми) каталитическую активность. Обнаружено, что при использовании двухкомпонентных систем $\text{Re}(\text{CO})_2\text{-Et}_3\text{Al}$ и $\text{Re}(\text{PMe}_3)_2(\text{OPMe}_3)\text{Cl}_3\text{-Et}_3\text{Al}$ наряду с дегидрированием протекают реакции олигомеризации и полимеризации. При использовании первой системы и циклооктана протекает главным образом полимеризация *трет*-бутилэтилена, однако выход полимеров на 30 % превышал конверсию ТБЭ в полимер, что дало основание предположить включение в состав полимера также и образующегося циклооктана. Полимер практически не содержал двойных связей (по данным ИК-спектров),

его структура не была установлена. При использовании второй системы и соотношении компонентов 1 : 4 наряду с циклооктеном (3,5 моль/г-атом Re) методами ИК- и масс-спектрометрии обнаружены олигомеры циклооктена: гексадекадиен (два изомера в отношении 1 : 2), следы три- и тетрамеров. Активность фосфин-бипиридилного комплекса, закрепленного на СКЭПТ-4-ПВП, при 80 °С быстро снижалась (в течение 10–15 мин), отчасти в результате экстракции полигидридного соединения рения в раствор, в связи с чем выход циклооктена не превышал 0,4 моль / моль Re.

Таким образом, доказана принципиальная возможность получения полифункциональных металлокомплексных каталитических систем для осуществления реакций дегидрирования насыщенных углеводородов при умеренных температурах. Другим направлением исследований реакции дегидрирования с участием металлокомплексов было использование металлокомплексов, нанесенных на нейтральные носители. Так, дегидрирование адамантана и 1,3-диметиладамантана (1,3-ДМА) изучено в импульсном режиме над полиоксометаллатами $\text{K}_5\text{FeSi}(\text{OH}_2)\text{W}_{11}\text{O}_{39}$ и $\text{Na}_6\text{MnSi}(\text{OH}_2)\text{W}_{11}\text{O}_{39}$, нанесенными на Al_2O_3 , при более высоких температурах (150–250 °С) в токе воздуха или гелия, без или с добавками пероксида водорода [10]. В таких условиях впервые осуществлена реакция прямого дегидрирования адамантана и 1,3-ДМА до соответствующих 1,3- и 2,4-дегидроадамтанов, правда с весьма скромными выходами (0,8–3,0 %) (схема 1):

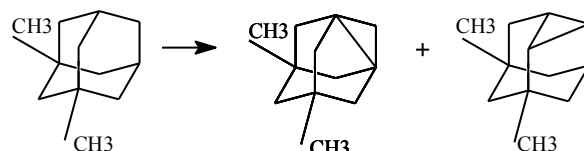


Схема 1. Дегидрирование 1,3-диметиладамантана под действием полиоксометаллатов

Следует отметить, что структура 2,4-дегидроадамтанана является одной из немногих структур, содержащих довольно устойчивый трехчленный цикл.

Особенностью данных соединений, обусловленной наличием жестких гексаметиленовых циклов, лишенных возможности инверсии, является протекание прямого 2,4-перемещения метильных групп метиладамтанов при их активации в условиях гетерогенного кислотного катализа над оксидом алюминия, активированным разбавленной серной кислотой. Кстати, такой катализатор способен активировать насыщенные углеводороды при температуре, на 150–180 °С ниже, чем алюмосиликатные и цеолитные катализаторы, т.е. уже при 180–200 °С. Факт прямого 2,4-перемещения метильной группы обнаружен при изучении кинетики и механизма изомеризации 1,2-, 1,4-, 2,2-диметил-, 1,3,4-, 1,3,6-триметил- и других алкиладамтанов. Например, при изомеризации 1,2- диметиладамтанана

Таблица 1. Дегидрирование циклогексана и циклооктана в присутствии полигидридов рения, систем $\text{ReL}_x\text{-Et}_3\text{Al}$ и трет-бутилэтилена [9]

Катализатор	Субстрат	Температура, °C	Время, ч	Продукт	Число каталитических циклов, моль $\text{C}_n\text{H}_{2n}/\text{г-атом Re}$
$\text{ReH}_7(\text{PPh}_3)_2$	C_6H_{12}	80	6	C_6H_{10}	4,6
$\text{ReH}_7(\text{PPh}_3)_2$	C_8H_{18}	90	4	C_8H_{16}	6,2
$\text{ReH}_5(\text{PMe}_3)_3$	C_8H_{18}	80	6	C_8H_{16}	1,5
$\text{ReH}_7(\text{PMe}_2)_2$	C_8H_{18}	80	6	C_8H_{16}	3,4
$\text{Re}_2\text{H}_8(\text{PMe}_3)_6$	C_8H_{18}	100	6		Не активен
$\text{Re}_2\text{H}_8(\text{PMe}_3)_6 + \text{ReH}_7\text{P}(\text{PMe}_3)_2$	C_6H_{12}	100	6	$\text{C}_6\text{H}_{10} : \text{C}_6\text{H}_6 (12:1)$	1,0
$\text{ReH}_7\text{PPh}_3\text{P}(\text{Me}_3)$	C_8H_{16}	80	9	C_8H_{14}	11,7
$\text{ReH}_2(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{PMe}_3)_2$	C_8H_{16}	90	8	—”—	$\leq 0,5$
ReH_7 (бипиридил)	C_8H_{16}	100	10	—”—	$\leq 0,5$
$\text{ReH}_6(\text{C}_5\text{Me}_5)$	C_8H_{16}	85	6		Не активен
$\text{Re}(\text{CO})_2\text{-Et}_3\text{Al} (1:4)$	C_6H_{12}	100	10	полимер	28
$\text{Re}(\text{PMe}_3)_2(\text{OPMe}_3)\text{-Cl}_3\text{-Et}_3\text{Al} (1:4)$	C_8H_{16}	90	8	C_8H_{14} ; $\text{C}_{16}\text{H}_{28} : \text{C}_{24}\text{H}_{42} (65:8)$	
$=[\text{SiOSi}(\text{Me})(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]_x$	C_8H_{16}	90		$\text{C}_{16}\text{H}_{28} : \text{C}_{24}\text{H}_{42} : \text{C}_{32}\text{H}_{56}$	6,5
$\text{-ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_{2-x}$	C_8H_{16}			78 : 17 : 5	
$\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)/\text{СКЭПТ-4-ПВП-LiAlH}_4$	C_8H_{16}	100	10	C_8H_{14}	$\leq 0,5$

первым изомером, судя по положению кривой на рис. 1, является 1,4-диметиладамантан, а не термодинамически намного более устойчивый (содержание в равновесии $> 90\%$) 1,3-диметиладамантан (схема 2) [11, 12].

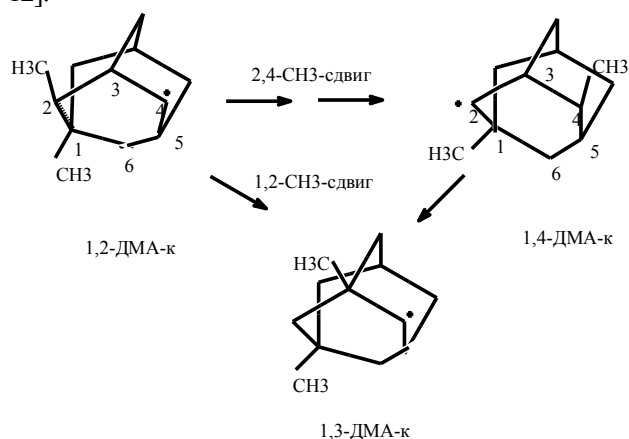


Схема 2. Прямое 2,4-перемещение метильной группы при изомеризации 1,2-диметиладамантана (β -метильный сдвиг)

Эти результаты впервые экспериментально доказали возможность прямого 2,4-перемещения метильных групп при кислотном катализе алициклических углеводородов, протекающего, как известно, по механизму внутримолекулярных перегруппировок карбокатионов.

2. Окислительная функционализация

Помимо реакции дегидрирования изучена возможность активации насыщенных углеводородов с участием металлокомплексов в варианте окислительной активации и функционализации, в том числе при использовании фотооблучения. В качестве металлокомплекс-

ных катализаторов исследованы такие системы, как металлопорфирины, системы Gif-типа, полиоксометаллаты и др.

Весьма интересные результаты получены при использовании металлопорфириновых комплексов. Например, 1,3-ДМА активно окислялся пероксосульфатом калия в водном ацетонитрильном растворе в присутствии комплексов Mn и Fe алкилированного тетра-

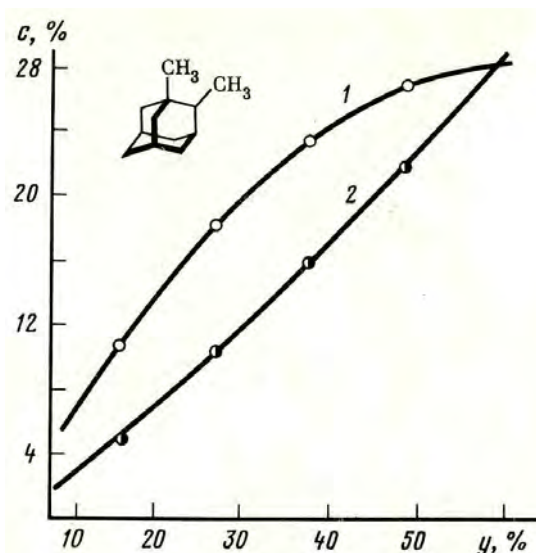


Рис. 1. Зависимость содержания изомеров (С) в продуктах реакции от степени превращения исходного углеводорода (y) при изомеризации 1,2-диметиладамантана: 1 – 1,4-диметиладамантан (цис + транс), 2 – 1,3-диметиладамантан

пиридилпорфирина как растворенных в реакционной среде, так и адсорбированных на слоистых алюмосиликатах [13].

Известно, что металлопорфирины входят в состав многих ферментов, способных эффективно активировать и трансформировать насыщенные углеводороды при обычных температурах, в частности в состав цитохрома P-450. Одним из недостатков ферментов как возможных катализаторов нефтехимических процессов является их невысокая стабильность; в ходе реакции интенсивно разлагается порфириновый лиганд металлокомплекса. Попытаться повысить устойчивость порфириновых металлокомплексов можно было двумя путями: использовать порфирины, содержащие объемные периферийные заместители в мезо- и β -пиррольных положениях, либо интеркалировать металлопорфирины в межслоевые промежутки слоистых алюмосиликатов. В наших работах эти два направления мы объединили: синтезирован ряд мезоарил- и β -пирролзамещенных металлопорфиринов, способных прочно связываться с носителем, осуществлена их фиксация на слоистых алюмосиликатах, исследованы каталитические возможности полученных таким образом катализаторов в реакции окисления циклоалканов пероксомоносульфатом калия (оксоном).

Для прочной иммобилизации порфиринов на отрицательно заряженной поверхности алюмосиликата необходимо ввести в порфириновое кольцо заместители, несущие положительный заряд. С этой целью проведено алкилирование пиридильной группы порфиринов *n*-бутилбромидом; в результате получена положительно заряженная алкилпиридиновая группа. Осуществлено также последующее бромирование производных тетрабутилпиридинийпорфирина (ТБПФ) по β -пиррольным положениям; использована разработанная нами методика бромирования молекулярным бромом в водно-спиртовой среде, обеспечившая исчерпывающее бромирование ТБПФ и других порфиринов. В реакции окисления изучены марганцевые и железные комплексы полученных порфиринов.

В качестве твердых носителей, используемых для иммобилизации порфиринов, исследованы природные алюмосиликаты слоистой структуры типа монтмориллонита. Из ряда отобранных алюмосиликатов, таких, как Na-монтмориллонит фирмы "Aldrich", Ca-монтмориллонит месторождения Черновцы (Украина), Na-монтмориллонит Азкамарского месторождения (Узбекистан), каолинит Просьяновского месторождения (Украина), необходимым требованиям по удельной поверхности, емкости по отношению к порфирину, чистоте соответствовал лишь Азкамарский монтмориллонит.

В результате его обработки тетрахлоридом титана в соляной кислоте межслоевые расстояния в структуре азкамарского монтмориллонита были увеличены до 1,62 нм (данные рентгенофазового анализа), а при им-

мобилизации Mn-комплекса порфирина с четырьмя бутилпирридилными заместителями получен прочный комплекс с межслоевым расстоянием 1,5 нм, стабильный в условиях проведения катализа.

В качестве субстратов использованы адамантан, 1,3-ДМА, циклооктан и диметиладамантилкарбоксилат натрия. Сравнительная характеристика каталитических свойств изученных порфириновых комплексов в реакции окисления 1,3-ДМА оксоном приведена в табл. 2 и на рис. 2.

Выход диметиладамантанола достигал 80 %, диола – не превышал 15 %. Среди других продуктов обнаружены 5,7-диметиладамантилдiol-1,3 и 5,7-диметилгидроксикетоны. Таким образом, наблюдалась высокая селективность в отношении третичных С-атомов, которая обычно свойственна биологическим каталитическим системам.

Для процесса гомогенного окисления 1,3-ДМА в условиях наибольшей селективности (при прибавлении эквимолярного по субстрату количества окислителя) определена кажущаяся энергия активации процесса, равная 46 ± 4 кДж/моль, что подтверждает ионный механизм протекания реакции (для радикальных реакций эта величина составляет 12,5–25,1 кДж/моль). Изучение реакционной системы методом ЭПР *in situ* также подтвердило отсутствие радикалов. В то же время в УФ-спектре Mn-порфирина после прибавления окислителя появлялось поглощение в области 424 нм, что, согласно литературным данным, соответствует оксокомплексу пятивалентного марганца.

На рис. 2 показано повышение эффективности каталитической системы на основе металлокомплексов порфирина в реакции окисления 1,3-ДМА по мере замены фенильных заместителей в порфирине на пиридильные группы.

При окислении циклооктана единственными продуктами реакции были циклогексанол и циклогексанон. В связи с отсутствием третичных атомов углерода в циклооктане общий выход продуктов реакции не превышал 20 %.

В исследованиях, выполненных совместно с Институтом биохимии и физиологии микроорганизмов (ИБФМ) им. Г.К. Скрыбина РАН (г. Пущино), установлено, что ферментные каталитические системы бактерий *Pseudomonas*, несущих плазмиду биodeградации камфоры и выращенных на ней, гидроксилируют адамантан и алкиладамантаны также исключительно по третичным атомам углерода ядра (схема 3) [14, 15].

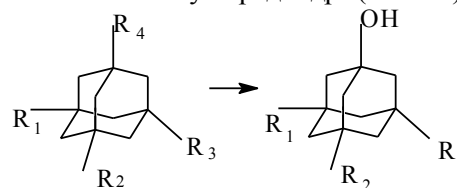


Схема 3. Метаболизм адамантана и алкиладамантанов штаммом *Pseudomonas aeruginosa* BS315

Таблица 2. Сравнительные характеристики свойств синтезированных катализаторов в реакции окисления диметиладамантана оксоном (KHSO_5 , 20 ± 2 °C) в ацетонитриле

№	Катализатор	Соотношение катализатор:субстрат:оксон	Конверсия субстрата, %	Начальная скорость реакции, мкмоль/мин	Число циклов до дезактивации
1	FeT(<i>n</i> -BuPy)P	1 : 100 : 100	1	0,14	1
2	FeT(<i>n</i> -BuPy)P/ МОНТМ.	1 : 100 : 100	28	0,9	28
3	FeTet(<i>n</i> -BuPy)Br ₈ P	1 : 100 : 100	13	1,7	13
4	FeT(<i>n</i> -BuPy)Br ₈ P/ МОНТМ.	1 : 100 : 100	13	0,07	13
5	MnT(<i>n</i> -BuPy)P	1 : 100 : 100	25	8	>25
		1 : 100 : 100*	64	16	>64
		1 : 100 : 300	90	20	131
		1 : 100 : 300*	88	21	116
6	MnT(<i>n</i> -BuPy)P/ МОНТМ.	1 : 100 : 100*	30	0,3	>30 I
		1 : 100 : 300	100	2,1	>149
		1 : 100 : 300*	100	2,2	>135
7	MnT(<i>n</i> -BuPy)PBr ₈	1 : 100 : 100	32	0,4	32
		1 : 100 : 300	66	5	66
8	MnT(<i>n</i> -BuPy)PBr ₈ / МОНТМ.	1 : 100 : 300	29	0,05	>33
9	MnTriPh(<i>n</i> -BuPy)P	1 : 100 : 100	22	0,25	22
		1 : 100 : 300	23	0,5	27
		1 : 100 : 300*	34	0,8	38
10	MnTriPh(<i>n</i> -BuPy)P/ МОНТМ	1 : 100 : 300	51	0,4	60
11	MnDPhD(<i>n</i> -BuPy)P/ МОНТМ	1 : 100 : 300	54	0,7	62

УФ-облучение растворов 1,3-ДМА в ацетонитриле при пропускании воздуха в присутствии каталитических количеств различных комплексных соединений никеля, хрома, железа, молибдена, родия в низкой степени окисления приводило к образованию 3,5-диметиладамантан-1-ола, кетонов, вторичных спиртов, кетоспиртов, дикетонов, диолов и третичных спиртов –

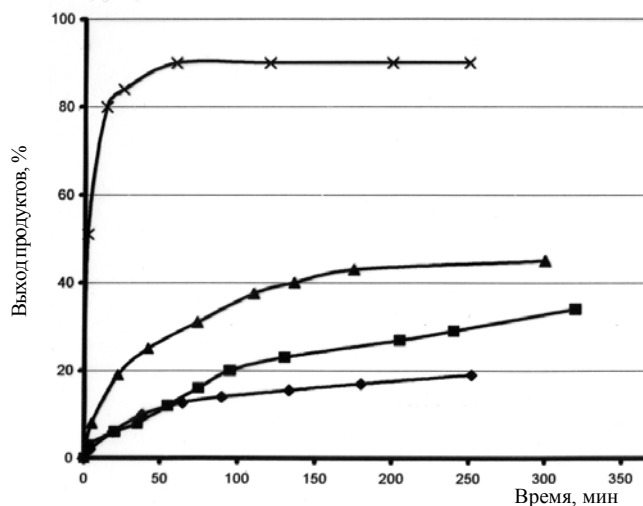


Рис. 2. Влияние характера мезозаместителей на каталитическую активность Mn-тетраарилпорфиринов. Основные продукты: 3,5-диметиладамантанол-1; 5,7-диметиладамантандиол-1,3 и 5,7-диметилгидрокси-кетоны. Количество фенильных групп: ♦ – 4 (TetraPhP); ■ – 3 [TriPhMono(4-N-BuPy)P]; ▲ – 2 [α,γ -DiPh- β,δ -Di(4-N-BuPy)P]; × – 0 [Tetra(4-N-BuPy)P]

продуктов структурной перестройки исходного углеводорода в диметилпротоадамтан [16]. На выход и состав продуктов окисления оказывали влияние природа и концентрация катализатора, добавки восстановителей, являющихся источником электронов, таких, как гидрохинон, ферроцен, цинк в уксусной кислоте и другие, условия проведения реакций. Наибольшая конверсия (до 40–50 %) наблюдалась в присутствии соединений молибдена и железа, содержащих трис(пиразолил)боратные и водородные лиганды, которые направляют реакцию преимущественно по вторичным атомам углерода. Комплексы никеля, хрома, родия и железа, не имеющие водородных лигандов, способствуют окислению в первую очередь третичных атомов углерода. Продукты окисления первичных атомов углерода (метильных групп) не обнаружены.

Интересные результаты получены при изучении активности в процессах окисления 1,3-ДМА каталитической системой так называемого Gif-типа. Компонентами системы были соль железа(II), пиридин и пиколиновая кислота. Окисление 1,3-ДМА пероксидом водорода при 25 °C привело к образованию третичного спирта 1-гидрокси-3,5-диметиладамантана со 100%-й селективностью [17, 18]. Экспериментальное изучение катион-радикала 1,3-ДМА и сопоставление его ЭПР-спектра с данными квантово-химических расчетов дали основание предположить его промежуточное образование в изучаемой реакции (рис. 3).

В процессе дальнейших исследований была выдвиг-

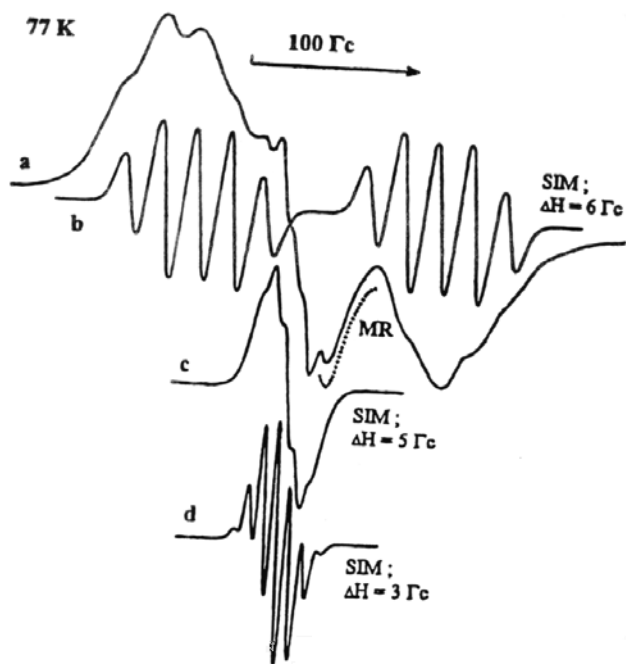


Рис. 3. Спектр ЭПР раствора 1,3-ДМА (об. доля 1 %) во фреоне-113, облученного рентгеновскими лучами (0,5 Мрад), зарегистрированный при 77 К (а); расчетный спектр катион-радикала 1,3-ДМА (в); расчетные спектры нейтрального радикала 1,3-ДМА (с, д); пунктиром обозначена синглетная линия от матричных радикалов

нута рабочая гипотеза об общности начальных этапов протекания ионных и радикальных реакций окисления алициклических углеводородов с участием этой системы. Суть ее сводится к тому, что первичными высокорекреационноспособными интермедиатами в обоих случаях являются катион-радикалы, образующиеся в результате одноэлектронного окисления субстрата. Установлено, что окисление цикланов в этих условиях определяется соотношением первых потенциалов ионизации субстрата ППИ (RH) и пиридина ППИ (Py). Окислению подвергаются те углеводороды, ППИ которых ниже ППИ пиридина, составляющего 9,26 – 9,30 эВ. Таким образом, адамантаны (ППИ = 9,20 – 9,28) окисляются, циклогексан и норборнан не окисляются (ППИ = 9,88 и 9,74 соответственно).

В процессе активации и окислительной функционализации насыщенных углеводородов широко исследованы также уже упоминавшиеся ранее полиоксометаллаты (ПОМ), получившие название “неорганические порфирины”. В этих исследованиях нефтяные компоненты, например, такие, как нефтяные сульфиды, использовались как составные части каталитических систем. Реакции проводились, как правило, при 80–100 °С с использованием в качестве окислителя пероксида водорода в среде дихлорэтана и инициировались УФ-облучением [19, 20]. В связи с тем, что реакции протекали в двухфазной системе, предпочтение отдавали таким ПОМ, где катион соли-катализатора являлся

одновременно транспортирующим агентом переноса фазы. В частности, при окислении 1,3-ДМА использовали ПОМ составов: $C_{50,7}H_{78,6}Mo_{12}O_{46}PS_3$; $C_{50,7}H_{78,6}O_{46}PS_3W_{12}$; $C_{67,6}H_{116,8}O_{40}S_4W_{10}$, а также катализаторы, содержащие цетилпиридиний- или тиамонциклоалкилкатионы. Достигнута конверсия исходного углеводорода 7–25 %, при этом продукты реакции находились в соотношении 1-гидрокси-3,5-диметиладамантан : вторичные спирты : кетоны в пределах 25–60 : : 30–70 : следы – 30 %). Активации в данной системе примерно в одинаковой степени подвергаются третичные и вторичные атомы углерода адамантанового цикла, что свидетельствует, по-видимому, о преобладании радикального механизма реакции.

В рамках исследований по активации алканов и цикланов проведены также фотохимические эксперименты с использованием лазерного излучения. Так, в работе, выполненной совместно с учеными Института общей физики РАН, с помощью КгF-эксимерного лазера (длина волны 248 нм, импульс 20 нс) облучали смесь *n*-гептана или циклогексана с ацетофеноном, бензальдегидом либо нитробензолом как поглотителями света в УФ-диапазоне [21]. В случае *n*-гептана наблюдались дегидрирование и крекинг углеводорода с образованием олефинов и диенов состава C_2 – C_7 с общим выходом около 300 моль на 100 моль превращенного *n*-гептана. При облучении циклогексана основными продуктами реакции были этилен, бутен и бензол.

3. Карбоний-ионные превращения углеводородов на цеолитах

Ключевой позицией при рассмотрении механизмов карбоний-ионных преобразований насыщенных углеводородов является природа активации молекул алканов, которая возможна через их прямое протонирование с образованием карбокатионов с пентакоординированным атомом углерода [25–28], а также через отрыв от них гидрид-ионов льюисовским кислотным центром (ЛКЦ) катализатора [29–32]. Недостатки последнего механизма способствовали развитию суперкислотной теории протонирования Ола [33, 34]. В данной теории прежде всего импонирует то, что она не проводит различия между степенью легкости протонирования С–Н-связей при первичных, вторичных или третичных атомах углерода, т.е. допускает, по сути, равноправное образование первичных, вторичных или третичных карбокатионов. Наоборот, в силу стерических затруднений в доступе протона к третичному атому углерода или к связям, его окружающим, приоритетным, или даже исключительным, в полостях твердых катализаторов может оказаться протонирование С–Н-связей именно метильных групп, как таких, что находятся в наиболее тесном контакте с протонными центрами. Серьезным аргументом в пользу данного подхода являются результаты работ J. Sommer и соавт. [35–37], в которых показано, что на кислотных

цеолитах в молекуле изобутана дейтерообмену подлежат водород исключительно лишь метильных групп.

Базируясь на этих известных фактах, а также, исходя из новых экспериментальных данных, сделана попытка сформулировать новую систему взглядов на механизмы протекания исследованных карбоний-ионных реакций и проанализировать эти механизмы с точки зрения соответствия прогнозируемого и реально найденного распределения продуктов того или иного превращения как критерия адекватности новых подходов и новых механизмов.

Ключевыми исходными позициями были следующие:

- активацию насыщенных структур на цеолитных катализаторах путем протонирования по третичным атомам углерода, как и дейтерообмен водорода при этих атомах на цеолитах, следует считать маловероятной из-за стерической недоступности данных атомов как для дейтерия, так и для протонов брэнстедовского кислотного центра (БКЦ);

- наиболее вероятным механизмом активации алканов на кислотных цеолитах, как и дейтерообмен, является их протонирование по метильным группам как стерически наиболее доступных для непосредственного действия протонов БКЦ;

- протон неклассического карбокатиона может перемещаться вдоль парафиновых цепочек к другим позициям, а именно – ко второму и третьему атомам углерода; при этом чем сильнее БКЦ, тем отдаленнее может быть такое перемещение;

- неклассические карбокатионы могут распадаться непосредственно как такие за правилом α -распада или переходить в классические через предварительную потерю двух атомов водорода;

- акцептором водорода, отдаваемого неклассическими карбокатионами, являются ЛКЦ катализатора;

- как неклассические, так и классические первичные карбокатионы стабилизируются отрицательно заряженными позициями кристаллической решетки цеолита;

- классические карбокатионы распадаются по правилу разрыва C–C-связей по β -положению к заряженному атому;

- на завершающих стадиях реакции ЛКЦ десорбируют диссоциативно (в виде протона и гидрид-иона) хемосорбированный водород, чем обеспечивают последнюю стадию механизма реакции с образованием нейтральных продуктов преобразования и восстановлением БКЦ катализатора;

- вторичные и третичные карбокатионы по стерическим причинам не могут получить гидрид-ионы – их могут получить только первичные карбокатионы.

3.1. Ароматизация *n*-алканов

Преобразование *n*-алканов C_1 – C_6 в ароматические углеводороды весьма привлекательно, поскольку переводит их не только в ряд высокооктановых компо-

нентов бензина, содержание которых по современным стандартам ограничивается, но и ценного химического сырья. Поэтому ароматизация низших алканов интенсивно изучается последние 20–30 лет с использованием водородных форм цеолитов типа пентасила (НЦВК, НЦВМ, HZSM-5, HZSM-11) [38–47] в роли катализаторов.

Известно, что селективность конверсии *n*-алканов существенно возрастает при модифицировании пентасилов рядом элементов: Cu, Zn, Cd, P3E, Al, Ga, In, Sn, V, Cr, Mo, Mn, Co, Ni, Pd, Pt [38, 40]. Наиболее эффективными среди них считаются Zn, Cd, Ga и Pt. Модифицирующим элементам приписывают резкое увеличение льюисовской кислотности катализаторов, что подавляет реакцию крекинга и делает катализатор способным активировать молекулы алкана путем отщепления гидрид-ионов или карбанионов, а также дегидрировать молекулы алканов до ненасыщенных интермедиатов – предшественников циклических структур.

Наиболее изученными являются алканы C_2 – C_4 , менее изучен пентан, совсем слабо – гексан [38, 39, 48]. Реакцию проводят в основном при атмосферном давлении без разбавления сырьевого углеводорода, иногда [39] – в среде инертных газов. Доминирующими продуктами конверсии пропана на водородных формах пентасилов являются бензол (25–30 %), толуол (46–50 %) и углеводороды C_8 (20–26 %) при суммарной селективности по ним 25–30 % [49], тогда как в случае *n*-гексана селективность по ароматическим углеводородам находится на уровне 15–17 %, а среди побочных продуктов преобладают пропан (40–50 %), этан (до 15 %) и метан (10–12 %) [38]. На модифицированных пентасилах селективность по ароматическим углеводородам возрастает до 60 % как для пропана, так и для гексана [38, 49, 50] при существенном снижении выходов сопутствующих компонентов. В частности, при ароматизации гексана содержание пропана и метана в катализате составляло приблизительно по 15 % каждого, этана – около 5 % [38].

Весьма интересным оказался результат при ароматизации *n*-гексана, указывающий на возможность превалирующего или даже абсолютного получения бензола [51, 52], тогда как существующие взгляды на механизм ароматизации отводят бензолу последнее место в ряду ксилолы–толуол–бензол [38].

В табл. 3 показан состав жидкой части катализаторов, полученных при 450 °C в ароматизации *n*-гексана на модифицированных пентасилах – 1%Zr1%Co4,5%Ni–НЦВМ/ γ - Al_2O_3 , отличающихся по содержанию НЦВМ (мас. доля 10 и 3 % соответственно). Если для первого катализатора в перечне продуктов преобразования после бензола и толуола следуют еще десять ароматических углеводородов ($S_b = 24,9$ %), то для второго бензолом и толуолом перечень оканчивается ($S_b = 74,2$ %). Еще одной особенностью в составе катализаторов является наличие существенных количеств пропана и изо-

Таблица 3. Состав (мас. доля, %) жидкой части катализаторов, полученных при ароматизации *n*-гексана, на модифицированных образцах пентасила

№ пп	Компонент	Образец	
		1	2
1	C ₃ -C ₅	6,89	1,16
2	2-МП	0,28	0,34
3	3-МП	0,58	1,67
4	<i>n</i> -Гексан	52,55	94,15
5	2,2-Диметилпентан	0,30	0,67
6	Метилциклопентан	–	0,23
7	Бензол	9,80	1,32
8	Толуол	17,00	0,46
9	Этилбензол	0,52	–
10	<i>n</i> -Ксилол	3,21	–
11	<i>m</i> -Ксилол	5,73	–
12	<i>o</i> -Ксилол	1,93	–
13	Пропилбензол	0,02	–
14	1-Метил-3-этилбензол	0,42	–
15	Алкилбензол	0,28	–
16	1,3,5-Триметилбензол	0,05	–
17	1-Метил-2-этилбензол	0,05	–
18	Вторичный бутилбензол	0,39	–
	Всего	100	100

бутана для первого и практически полное их отсутствие для второго. Привлекает внимание также почти неизменная по сравнению с содержанием в исходном гексане концентрация 3-метилпентана (3-МП) в катализате второго образца и сниженная в 2,7 раза его концентрация в катализате первого. Содержание 2-метилпентана (2-МП) в обоих случаях уменьшается приблизительно вдвое.

Исходя из распределения продуктов при селективной ароматизации *n*-гексана, предложено, что активация молекул последнего идет не через отщепление гидрид-ионов или карбанионов, а через протонирование гексана по первому атому углерода по суперкислотному механизму Ола с образованием пересыщенных неклассических карбокатионов C₆H₁₅⁺ и после-

дующим глубоким их дегидрированием до ненасыщенных первичных карбокатионов C₆H₇⁺. Последние непосредственно замыкаются в бензольные кольца. В образовании остальных продуктов определяющую роль играют карбокатионы C₆H₁₅⁺ с зарядом на втором углеродном атоме, в которые частично изомеризуются первичные неклассические карбокатионы путем перемещения протона ко второму углеродному атому на более сильных кислотных центрах. Такой подход дал возможность объяснить образование всех продуктов селективной реакции. Способностью протона смещаться к третьему атому углерода объясняется неселективная работа катализатора с образованием широкого набора продуктов превращения.

3.2. Изомеризация линейных алканов

Изомеризация нормальных пентана и гексана – основных компонентов нефтяной фракции, выкипающей до 70 °С – представляет значительный практический и научный интерес, поскольку позволяет получать разветвленные гомологи со значительно более высокими антидетонационными характеристиками. Процесс проводят на бифункциональных катализаторах, сочетающих кислотную и гидрирующе-дегидрирующую функции. В качестве кислотной основы катализаторов часто используют цеолиты, среди которых наилучшим образом зарекомендовали себя мордениты [53], в том числе – их природные аналоги в смеси с клиноптилолитом [54–59]. Гидрирующе-дегидрирующими элементами служат металлы платиновой группы – Pt или Pd. Промышленный процесс изомеризации на катализаторах цеолитной основы осуществляют в проточных условиях при температуре до 300 °С под давлением водорода 3,0–3,2 МПа.

Механизм реакции остается дискуссионным. В качестве первичных продуктов изомеризации рассматривают 2-МП и 3-МП, а также 2,3-диметилбутан (2,3-ДМБ), а саму реакцию считают бимолекулярной [60]. В последние годы реализуется подход к механизму через суперкислотное протонирование алканов по второму или третьему углеродным атомам в молекуле [56–59], а реакцию рассматривают как мономолекулярную и протекающую через внутримолекулярные перегруппировки карбокатионов [58, 59].

Как известно, для суждения о механизме той или иной реакции весьма информативным является ее проведение при низких степенях превращения, т.е. при малых временах контакта сырья, интермедиатов и продуктов реакции с катализатором, поскольку при этом возрастает надежность определения первичных продуктов превращения. Привлекает внимание осуществление изомеризации в микроимпульсном режиме в потоке инертного газа.

На палладийсодержащих цеолитах Pd/HM, Pd/HY и Pd/HЦВМ микроимпульсным методом изучена изомеризация *n*-гексана в интервале температур 180–300 °С. Установлено, что единственными продуктами изоме-

ризации гексана на всех приготовленных образцах во всем температурном интервале являются 2-МП и 3-МП: 2,2-диметилбутан обнаружен на Pd/HM и Pd/HY в следовых количествах лишь при самых высоких из достигнутых степеней конверсий (5 %), тогда как 2,3-диметилбутан не обнаружен вовсе.

При рассмотрении реакционных маршрутов исходили из выдвинутых ранее при изучении реакции ароматизации представлений об активации парафинов их протонированием по метильным группам и сдвиге заряда в направлении от первого углеродного атома ко второму и третьему атомам для слабых и сильных кислотных центров, соответственно [61].

При перемещении заряда на слабых центрах на второй атом углерода происходит изомеризация с образованием прекурсора 2-МП, тогда как образование 3-МП требует более сильных кислотных центров и перемещения заряда на третий углеродный атом. Причем последними интермедиатами перед образованием конечных продуктов являются первичные карбокатионы. При такой схеме образования единственными продуктами изомеризации *n*-гексана могут быть только 2-МП и 3-МП. Диметилбутаны требуют иной схемы – они представляют собой продукты вторичного преобразования 2-МП и 3-МП.

Таким образом, реакция изомеризации трактована как мономолекулярная. Предложенный механизм может служить основанием следующего утверждения: из линейного интермедиата возможно образование лишь монометилразветвленного изомера, тогда как ди-, три-, ... *n*-метилразветвленные продукты могут возникать только из (*n*-1)-метилразветвленных интермедиатов как продукты вторичного, третичного, ... *n*-превращения.

3.3. Алкилирование изобутана бутенами

Реакция алкилирования алканов алкенами, в частности гексана этеном, открытая в 1935 г. В.Н. Ипатьевым и А.В. Гроссе [62], катализируется сильными кислотами Льюиса: $AlCl_3$ и BF_3 в различных комбинациях с носителями протона (HCl , HF или H_2O), которые впоследствии были заменены на концентрированные серную и фтористоводородную кислоты [63, 64].

На основе подходов F.C. Whitmore [65], впервые введшего понятие карбениевых катионов как продуктов взаимодействия олефинов с БКЦ, L. Schmerling предложил [66–69] механизм алкилирования в присутствии H_2SO_4 и HF с таким существенным дополнением, как стадия гидридного переноса.

Согласно концепции L. Schmerling, первой стадией алкилирования является протонирование бутена с образованием карбениевого иона или карбокатиона C_4^+ .

Авторы работы [70] обсуждали механизм реакции на твердых цеолитных катализаторах, считая его идентичным механизму L. Schmerling, т. е. в качестве первой стадии алкилирования они рассматривали протонирование молекул бутенов. При подходе, предложен-

ном L. Schmerling, существует несоответствие прогнозируемого и реально получаемого состава продуктов реакции. Кроме того, не понятна роль ЛКЦ, содержащихся на поверхности цеолитных катализаторов, в реализации механизма алкилирования.

Многочисленные экспериментальные данные, полученные при проведении алкилирования в проточно-циркуляционной системе при высоких соотношениях изобутан : бутены [71], показывают, что чем больше это соотношение, тем выше показатели алкилирования. Отсюда сделан принципиальный вывод: алкилирование будет наиболее эффективным при полном отсутствии контакта молекул олефинов с БКЦ. Такой контакт означает взаимодействие олефина с ОН-группой поверхности цеолита, т. е. отравление БКЦ. Действительно, цеолитный катализатор, первоначально обработанный бутенами, не проявляет какой-либо активности [72].

На основе этих экспериментальных данных, а также опираясь на теорию G.A. Olah [22–25, 33, 34] о возможности прямого протонирования парафинов по С–Н-связям, в 1980 г. был предложен новый подход к механизму алкилирования, согласно которому [73] первой стадией реакции является протонирование не бутенов, а изобутана по С–Н-связи при третичном атоме углерода. В соответствии с этим механизмом, образуется неклассический карбокатион с пентакоординированным атомом углерода, который, будучи пересыщенным по водороду, легко теряет на ЛКЦ молекулу H_2 и превращается в классический карбокатион *трет*-бутила.

Данный механизм объясняет практическое отсутствие изомеризации бутена-1 в бутены-2, трактует роль льюисовской кислотности в составе активных центров катализатора, но не устраняет несоответствие прогнозируемого и реального распределения продуктов, поскольку по данному механизму в них также должен преобладать 2,2,3-триметилпентан (2,2,3-ТМП) для бутенов-2 как алкилирующих агентов.

Продуктивным и вполне оправданным оказался подход, впервые предложенный в работе [74] к механизму алкилирования, первой стадией которого является прямое протонирование молекулы изобутана не по С–Н-связи при стерически труднодоступном третичном атоме углерода, а по С–Н-связи метильной группы на активном центре, сочетающем кислотные центры Бренстеда и Льюиса, с дальнейшим элиминированием ЛКЦ молекулы H_2 от пересыщенной по водороду структуры с образованием первичного классического карбокатиона, который присоединяет молекулу бутена-2 с получением карбокатиона $C_8H_{17}^+$. После этого следуют стадии переноса гидрид-иона и метильной группы. Завершающая стадия – диссоциативная десорбция удерживаемой ЛКЦ молекулы водорода, который в виде протона возвращается отрицательно заряженному остатку БКЦ, а в виде гидрид-иона при-

соединяется к карбокатиону с образованием 2,2,4-ТМП.

Данная схема приводит к изомеру 2,2,4-ТМП, который действительно является одним из трех основных триметилпентанов, образующихся при использовании бутенов-2 как алкилирующих агентов [72], а также и к двум другим основным триметилпентанам – 2,3,4- и 2,3,3-ТМП [74].

Наоборот, к 2,2,3-ТМП, термодинамически более устойчивому, чем 2,3,4- и 2,3,3-ТМП, но образующемуся всегда в примесных концентрациях при использовании линейных бутенов как алкилирующих агентов, ведут более сложные маршруты [75, 76].

Таким образом, первичные карбокатионы играют решающую роль на начальной и завершающей стадиях алкилирования, тогда как вторичные и третичные – обеспечивают протекание промежуточных стадий. При таком подходе прогнозируемые и реально получаемые продукты алкилирования совпадают по составу, что можно рассматривать как подтверждение адекватности схем механизмов, предложенных в работах [74, 75]. Эти механизмы базируются как на реальном распределении продуктов алкилирования, так и на представлении об активации молекул изобутана прямым протонированием С–Н-связей метильных групп.

Предложенные подходы к активации молекул алканов по метильным группам подтвердили более поздние исследования ряда авторов, в частности, показанной возможностью прямого обмена водорода на дейтерий именно метильных групп [77–80].

Так, M.J. Tuitt и соавт. [77] изучили активацию С–Н-связей изобутана на кислотном цеолите H-ZSM5. Авторы наблюдали и количественно определили с помощью $^1\text{H}/^2\text{H}$ -ЯМР-метода прямой протонный обмен между поверхностью катализатора и газообразным изобутаном. Показано, что H/D-обмен идет через образование адсорбционного комплекса H-атомов CH_3 -групп с БКЦ поверхности катализатора. Экспериментально найденная и расчетная величины энергии активации образования комплекса невелики: 57,3 и 62,7 кДж/моль [78], что обеспечивает легкость прямого обмена протонами между ОН-группами поверхности цеолита и метильными группами изобутана при 273 К.

Для углеводородов C_2 – C_4 возможны варианты H/D-обмена: по первичным, вторичным и третичным С-атомам. Авторы статьи [79] на основе расчетов с использованием теории функционала плотности (density functional theory – DFT), пришли к выводу о решающем значении энтропийного фактора при H/D-обмене в случае изобутана. Так, по вероятности образования адсорбционного комплекса с БКЦ метиновая группа в 233 раза уступает метильной, а по скорости H/D-обмена – на 9 порядков. Для осуществления контакта метиновой С–Н-связи с водородом или дейтерием цеолитной поверхности требуется специфическая ориентация молекулы изобутана. Вероятность такой ориен-

тации в тесном цеолитном пространстве очень мала, тогда как для С–Н-связей метильных групп такой контакт является беспрепятственным. В результате для метильных групп реализуется прямой H/D-обмен, и в образовании изобутена и карбокатиона *трет*-бутила нет необходимости.

Впоследствии Т. Вишко и соавт. опубликовали ряд работ [80–83], в которых развитые подходы были применены при изучении механизма некоторых карбоний-ионных реакций.

С выводами Т. Вишко и соавт. [79–83] согласуются выводы авторов работы [84], где также с использованием теории функционала плотности доказано, что цеолит H-ZSM-5 характеризуется достаточной силой кислотности для реализации прямого протонирования алканов, т. е. подход к механизму рассмотренных реакций на кислотных цеолитах через активацию молекул алканов по С–Н-связям метильных групп согласуется с результатами и взглядами авторов работ [77–85].

Таким образом, на основании подходов о возможности прямого протонирования алканов по метильным группам на цеолитах предложены механизмы ряда карбоний-ионных реакций, при этом прогнозируемые продукты реакций соответствуют образующимся в эксперименте.

Заключение

1. Следует отметить, что хотя металлокомплексные катализаторы сегодня не могут составить конкуренцию при переработке нефтяного и газового сырья используемым в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности цеолитным и другим гетерогенным катализаторам, их изучение в этой области, тем не менее вполне оправдано, так как помогает более глубоко понять механизмы процессов активации насыщенных углеводородов, способствует разработке новых каталитических систем, отличающихся повышенной селективностью в отношении получаемых продуктов.

2. В будущем вполне возможно осуществление малотоннажных производств получения некоторых продуктов тонкого органического и нефтехимического синтеза, таких как лекарственные препараты, компоненты термостабильных масел, косметические товары, с использованием в переработке отдельных нефтей и газоконденсатов, содержащих специфические типы углеводородов, в том числе углеводороды алмазоподобного строения – диамондоиды.

Можно с уверенностью утверждать, что исследования по применению металло-комплексного катализа в активации и мягкой селективной функционализации насыщенных углеводородов сегодня являются актуальными и будут способствовать развитию нефтехимической науки и промышленности.

3. Опираясь на систематические исследования реакции алкилирования изобутана бутенами, изомеризации и ароматизации *n*-алканов на цеолитных катализа-

торах с использованием таких методических приемов, которые максимально обеспечивают протекание первичных превращений и практически исключают вторичные, экспериментально получено распределение промежуточных и конечных продуктов конверсии. Разработаны новые подходы к трактовке реакционных механизмов. Исходя из теории Ола относительно протонирования парафинов, а также представлений о стерической недоступности кислотных центров цеолитов для третичных углеродных атомов, предложены механизмы изученных реакций начальной стадией которых является протонирование алканов по метильным группам. Механизмы обобщены в виде концепции определяющей роли первичных карбокатионов, стабилизированных отрицательно заряженными позициями цеолитной структуры, на начальных и завершающих стадиях превращений при ведущей роли вторичных и третичных карбокатионов во внутримолекулярных преобразованиях.

1. Шилов А.Е., Шульпин Г.Б., *Успехи химии*, 1987, **56** (5), 754–792.
2. Шилов А.Е., Шульпин Г.Б., *Там же*, 1990, **59** (9), 1468–1491.
3. Соловейчик Г.Л., *Металлорган. химия*, 1988, **1** (4), 729–746.
4. Гольдшлегер Н.Ф., Еськова В.В., Шилов А.Е., Штейнман А.А., *Журн. физ. химии*, 1972, **46**, 1353–1354.
5. Гольдшлегер Н.Ф., Тябин М.Б., Шилов А.Е., Штейнман А.А., *Там же*, 1969, **43**, 2174–2176.
6. Bagriy E.I., Sanin P.I., *Pat. US 3637876*, 1972; Авт. Свид. СССР №239302 от 08.01.1968; Патенты: Франция 7011712; Великобритания 1256202; Япония 755646 и др.
7. Crabtree R.H., Mihelcic J.M., Quirk J.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 7740–7741.
8. Baudry D., Ephritikhine M., Felkin H., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1980, 1243–1244.
9. Багрий Е.И., Америк А.Б., *Нефтехимия*, 1992, **32** (2), 99–105.
10. Нехаев А.И., Борисов Р.С., Заикин В.Г., Багрий Е.И., *Нефтехимия*, 2002, **42** (4), 267–274.
11. Багрий Е.И., *Адамантаны: получение, свойства, применение*, Москва, Наука, 1989.
12. Багрий Е.И., *Академик С.С. Наметкин и развитие органической химии в России*, Москва, Науч. мир, 2014; *Катализ и нефтехимия*, 2012, (20), 106–111.
13. Авдеев М.В., Багрий Е.И., Маравин Г.Б. и др., *Нефтехимия*, 2000, **40** (6), 430–437.
14. Старовойтов И.И., Багрий Е.И., Слепенькин А.В. и др., *Докл. АН*, 1994, **334** (2), 241–244.
15. Слепенькин А.В., Аккерман С.Б., Долгополова Т.Н. и др., *Нефтехимия*, 1993, **33** (5), 406–409.
16. Нехаев А.И., Заикин В.Г., Багрий Е.И., *Там же*, 1995, **34** (4), 343–350.
17. Шапин И.Ю., Васильева В.В., Нехаев А.И., Багрий Е.И., *Кинетика и катализ*, 2006, **47** (4), 642–656.
18. Шапин И.Ю., Нехаев А.И., Багрий Е.И., *Панорама современной химии России. Успехи химии адамантана*, Москва, Химия, 2007.
19. Багрий Е.И., Караулова Е.Н., *Нефтехимия*, 1993, **33** (3), 195–212.
20. Караулова Е.Н., Багрий Е.И., Заикин В.Г., *Там же*, 1994, **34** (3), 195–201.
21. Nekhaev A.I., Bagrii E.I., Kuzmichev A.V. et al., *Mendeleev Commun.*, 1991, (1), 18–19.
22. Olah G.A., *J. Chem. Soc.*, 1972, **94** (3), 808–819.
23. Olah G.A., *Chem. Brit.*, 1972, **8** (7), 281–287.
24. Olah G.A., Halpern Y., Shen J., Mo V.K., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93** (5), 1251–1256.
25. Olah G.A., Halpern Y., Shen J., Mo Y.K., *Ibid.*, 1971, **93** (5), 1256–1259.
26. Haag W.O., Dessau R.M., *Proc. 8th Int. Cong. Catalysis*, Berlin, Dechema, Frankfurt am Main, 1984, 305–316.
27. Kotrel S., Knozinger H., Gates B.C., *Microp. and Mesop. Mater.*, 2000, **35–36**, 11–20.
28. Corma A., Orchilles A.V., *Ibid.*, 2000, **35–36**, 21–30.
29. Облад А., Милликен Т., Милс Г., *Катализ в орган. химии*, Москва, Изд-во иностр. лит., 1953.
30. Lercher J.A., Brait A., Seshan K., Narbeshuber T.F., *Appl. Catal. A: General.*, 1996, **146**, 119–129.
31. Brait A., Koopmans A., Weinstabe H. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, **37**, 873–881.
32. Lercher J.A., van Santen R.A., Vinek H., *Catal. Lett.*, 1994, **27** (1–2), 91–96.
33. Ола Г.А., *Успехи химии*, 1975, **44** (5) 793–867.
34. Olah G.A., Prakash G.K.S., Sommer J., *Superacids*, John Wiley & Sons, New York, 1985.
35. Sommer J., Sassi A., Hachoumy M. et al., *J. Catal.*, 1997, **171** (2), 391–397.
36. Haouas M., Walspurger S., Sommer J., *J. Catal.*, 2003, **215** (1), 122–128.
37. Louis B., Walspurger S., Sommer J., *Catal. Lett.*, 2004, **93** (1–2), 81–84.
38. Ono Y., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1992, **34** (3), 179–227.
39. Gianetto G., Perez J.A., Sciamanna R. et al., *Preprints, Amer. Chem. Soc. Div. Petr. Chem.*, 1991, **36** (4), 659–667.
40. Миначев Х.М., Дергачев А.А., *РАН, Изв. Акад. наук. Сер. хим.*, 1993, **6**, 1018–1022.
41. Gianetto G., Monque R., Galiasso R., *Catal. Rev. – Sci. Eng.*, 1994, **36** (2), 271–304.
42. Tabak S.A., Krambeck F.J., Garwood W.F., *AIChI J.*, 1996, **32** (9), 1526–1531.
43. Ваабель А.С., Дубенкова Л.Б., Целютина М.И. и др., *Нефтехимия*, 1997, **37** (3), 216–223.
44. Абаджев С., Баб'як Л., Мацяк О. та ін., *Visn.*

Держ. ун-ту "Львівська політехніка". Сер. Хім., техн. реч. та їх застос., 1998, (342), 106–109.

45. Мацяк О.М., Шевчук В.У., Абаджев С.С. та ін., *Там само*, 2000, (388), 157–159.

46. Montes A., Giannetto G., *Appl. Catal. A: General.*, 2000, **197** (1), 31–39.

47. Choudhary V.R., Mantri K., Sivadinarayana C., *Micropor. and Mesopor. Mater.*, 2000, **37** (1–2), 1–8.

48. Tshabalala T.E., Scurrell M.S., *Catal. Commun.*, 2015, **72**, 49–52.

49. Миначев Х.М., Дергачев А.А., *Успехи химии*, 1990, **59** (9), 1522–1554.

50. Миначев Х.М., Дергачев А.А., Бондаренко Т.Н., *Нефтехимия*, 1994, **34** (1), 9–16.

51. Patrylak K.I., Manza I.A., Urusova N.P., Zub Yu.L. *Preprints, Amer. Chem. Soc., Div. Petr. Chem.*, 1997, **42** (4), 773–776.

52. Патриляк К.И., Манза І.А., Зуб Ю.Л., *Вісн. Держ. ун-ту "Львівська політехніка". Сер. Хім., техн. реч. та їх застос.*, 1998, (342), 227–235.

53. Миначев Х.М., Исаков Я.И., *Нефтехимия*, 1990, **30**, 291–325.

54. Jordão M.H., Simões V., Cardoso D., *Appl. Catal. A: General.*, 2007, **319**, 1–6.

55. An K., Alayoglu S., Musselwhite N. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2014, **136** (19), 6830–6833.

56. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al., *Appl. Catal. A: General.*, 1998, **174**, 187–198.

57. Патриляк К.И., Бобонич Ф.М., Волошина Ю.Г. и др., *Журн. прикл. химии.*, 1999, **72**, 1836–1841.

58. Патриляк К.И., Бобонич Ф.М., Патриляк Л.К. и др., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (4), 10–15.

59. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al., *Catal. Today*, 2001, **65**, 129–135.

60. Bolton A.P., Lanewala M.A., *J. Catal.*, 1970, **18**, 1–11.

61. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Манза І.А., Тарануха О.М., *Нефтехимия*, 2001, **41**, 417–429.

62. Ipatieff V.N., Grosse A.V., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 1616–1621.

63. *The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons*, Eds B.T. Brooks, C.E. Boord, S.S. Kurtz Jr., L. Schmerling, New York, Rheingold Publ. Corp., 1955, 363–408.

64. *Alkylation, Isomerization, Polymerisation, Cracking and Hydroreforming*, Ed. P.H. Emmett, New York, Rheingold Publ. Corp., 1958, **6**, 1–41.

65. Whitmore F.C., *Ind. Eng. Chem.*, 1934, **26**, 94–95.

66. Schmerling L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1944, **66** (8), 1422–1423.

67. Schmerling L., *Ibid.*, 1945, **61**, 1152–1154.

68. Schmerling L., *Ibid.*, 1946, **68** (2), 275–281.

69. Schmerling L., *Ind. Eng. Chem.*, 1953, **45** (7), 1447–1455.

70. Kirsch F.W., Potts J.D., Barmby D.S., *J. Catal.*, 1972, **27** (1), 142–150.

71. Іонін В.О., 02.00.13 нафтохімія та вуглехімія, дис. ... канд. хім. наук, Київ, 2005.

72. Патриляк К.И., Сидоренко Ю.Н., Бортышевский В.А., *Алкилирование на цеолитах*, Киев, Наук. думка, 1991.

73. Патриляк К.И., Бортышевский В.А., Гутьря В.С. и др., *Докл. АН СССР*, 1985, **282** (6), 1398–1401.

74. Патриляк Л.К., Бартош П.И., *Теорет. и эксперим. химия*, 2003, **39** (3), 172–178.

75. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Волошина Ю.Г. и др., *Там же*, 2011, **47** (4), 199–207.

76. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Репецкий И.А., *Там же*, 2013, **49** (3), 132–142.

77. Truitt M.J., Toporek S.S., Rovira-Truitt R., White J.L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2006, **128** (6), 1847–1852.

78. Sremaniak L.S., Whitten J.L., Truitt M.J. et al., *J. Phys. Chem. B. Lett.*, 2006, **110**, 20762–20764.

79. Bučko T., Benco L., Hafner J., Ángyán J.G., *J. Catal.*, 2007, **250**, 171–183.

80. Bučko T., Benco L., Dubay O. et al., *J. Chem. Phys.*, 2009, **131** (21), 214508 (11 pp).

81. Bučko T., Hafner J., *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2010, **22** (38), 384201 (10 pp).

82. Benco L., Bučko T., Hafner J., *J. Catal.*, 2011, **277** (1), 104–116.

83. Bučko T., Benco L., Hafner J., Ángyán J.G., *J. Catal.*, 2011, **271** (1), 220–228.

84. Milas I., Silva A.M., Nascimento M.A.Ch., *Appl. Catal.: A General.*, 2008, **336** (1–2), 17–22.

85. Truitt M.J., White J.L., *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 2009, **35** (2), 100–103.

Поступила в редакцію 30.05.2016 г.

Нафтохімічні аспекти проблеми активації та м'якої селективної функціоналізації насичених вуглеводнів

Є.Г. Багрій¹, Л.К. Патрисяк²

¹Інститут нафтохімічного синтезу ім. А.В. Топчієва РАН,
РФ, Москва, Ленінський просп., 9; E-mail: bagrii@ips.ac.ru;

²Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02660 Київ, вул. Мурманська, тел.: 559-70-93

Огляд присвячено проблемам активації та селективної функціоналізації насичених вуглеводнів нафти і газу – важливої сировини нафтопереробної промисловості, нафтохімічного і тонкого органічного синтезу. Розглянуто механізми процесів активації та м'якої селективної функціоналізації насичених вуглеводнів на металокомплексних каталізаторах. Проаналізовано нові підходи до активації алканів на кислотних цеолітних та біфункціональних цеолітовмісних каталізаторах шляхом їх протонування по метильних групах.

Petrochemical aspects of activation and mild selective functionalization of saturated hydrocarbons

E.I. Bagriy¹, L.K. Patryliak²

¹A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of Russian Academy of Sciences,
Russian Federation, Moscow, Leninsky Prospect, 29; E-mail: bagrii@ips.ac.ru;

²Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., 02660 Kyiv, Ukraine; Tel.: 044 559-70-93

The review deals with the activation and selective functionalization of saturated hydrocarbons of oil and gas – an important raw material for refining industry, petrochemical and fine organic synthesis. The mechanisms of activation and mild selective functionalization of saturated hydrocarbons over metal complex catalysts have been considered. New approaches to activation of alkanes over acid zeolitic catalysts and bifunctional zeolite-containing catalysts by protonation of the methyl groups have been analyzed.