

(Lachema, Чехія). Реєстрацію та обробку результатів хроматографічного аналізу здійснювали за допомогою інтегруючого пристрою марки “Мульти-спектр 3.1” (НПО Аналітика, Харків). У хроматографічних дослідженнях була застосована рухома фаза складу метанол—ацетонітрил—тетрагідрофуран—вода (у співвідношенні 15:10:5:70 за об’ємом), що містила добавки каліксаренів 1–6 в концентраціях від  $4 \cdot 10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-4}$  М. Зразки нуклеїнових основ для аналізу готували у розчиннику, ідентичному за складом рухомій фазі ( $C = 10^{-5}$  М). Об’єм проби, що вводилася в хроматографічну колонку, становив 0.5 мкл. Кожний із зразків аналізували тричі. Всі хроматограми були отримані при температурі 31 °С. Швидкість потоку рухомої фази становила 0.6 мл/хв, довжина хвилі УФ-детектора — 254 нм.

**РЕЗЮМЕ.** Исследовано комплексобразование типа хозяин–гость фосфорилированных каликсаренов с производными урацила и аденина в водном растворе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Определены константы ассоциации образованных комплексов. Показано, что константы ассоциации зависят от стереохимической подвижности каликсаренового скелета, количества фосфорилированных групп на его верхнем ободе, а также природы молекулы-гостя.

**SUMMARY.** The host–guest complexation of the diisopropoxyphosphoryl derivatives of dipropoxy- or tetrapropoxycalix[4]arenes (hosts) with 5-aminouracil, 1,3-dimethyluracil, 5-methyluracil, 5-ethyluracil, 1,3-dimethyluracil, 6-amino-1-methyluracil, 9-methyladenine and adenine (guests) in methanol/acetonitrile/tetrahydrofuran/water (15:10:5:70 v/v) solution was investigated by the reversed-phase high performance liquid chromatography. The association constants of the 1:1 host–guest complexes within 1550–21500 M<sup>-1</sup> were determined from the capacity factor of the guest and concentration of the calixarene host in the mobile phase. The association constants are dependent on the con-

formation and stereochemical mobility of the calixarene skeleton, number of the phosphoryl groups at the upper rim, as well as nature of the guest.

1. *Gutsche C.D.* Calixarenes Revisited. -Cambridge: RSC, 1998.
2. *Molenveld P., Engbersen J.F.J., Reinhoudt D.N.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* -1999. -**38**. -P. 3189–3191.
3. *Selkti M., Coleman A.W., Nicolis I. et al.* // *Chem. Commun.* --2000. -P. 161, 162.
4. *Antipin I.S., Stoikov I.I., Pinkhassik E.M. et al.* // *Tetrahedron Lett.* -1997. -**38**. -P. 5865–5868.
5. *Zielenkiewicz W., Pietraszkiewicz O., Wszeliaka-Rylik M. et al.* // *J. Solution Chem.* -1998. -**27**. -P. 121–134.
6. *Hamuro Y., Calama M.C., Park H.S., Hamilton A.D.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* -1997. -**36**. -P. 2680–2683.
7. *Lehn J.-M., Meric R., Vigneron J.-P. et al.* // *Supramol. Chem.* -1995. -**5**. -P. 97–103.
8. *Kurihara K., Ohto K., Tanaka T. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* -1991. -**113**. -P. 444–450.
9. *Kalchenko O., Poznanski J., Marcinowicz A. et al.* // *J. Phys. Org. Chem.* -2003. -**16**. -P. 1–7.
10. *Kalchenko O., Marcinowicz A., Poznanski J. et al.* // *Ibid.* -2005. -**18**. -P. 578–585.
11. *Shi Y., Schneider H.-J.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* -1999. -P. 1797–1803.
12. *Sansone F., Segura M., Ungaro R.* // *Calixarene. 2001 / Eds. Z. Asfari, V. Boehmer, J. Harowfield, Vicens.* -Kluwer: Dordrecht, 2001. -P. 496–512.
13. *Кальченко В., Атамась Л., Пироженко В., Марковский Л.* // *Журн. орган. химии.* -1992. -**62**. -С. 2623–2629.
14. *Arduini A., Fabbi M., Mantovani M. et al.* // *J. Org. Chem.* -1995. -**60**. -P. 1454–1457.
15. *Grootenhuis P.D.J., Kollman P.A., Groenen L.C. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* -1990. -**112**. -P. 4165.
16. *Solovyov A., Cherenok S., Tsybmal I. et al.* // *Heteroatom Chemistry.* -2001. -**12**. -P. 58–73.
17. *Kalchenko O.I., Lipkowski J., Kalchenko V.I. et al.* // *Chromatography Science.* -1998. -**36**. -P. 269–273.
18. *Steed J.W., Atwood J.L.* *Supramolecular Chem.* -Chichester; New York; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto: J. Wiley, 2000.

Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 15.06.2007

УДК 541.64:541.124.7:547.315.2

**В.И. Кашковский, Э.Н. Карпик, Л.П. Доля**

### **МЕТАТЕЗИС ГЕКСЕНА-1 И ГЕПТЕНА-1 НА ТВЕРДЫХ РЕНИЙ- И МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

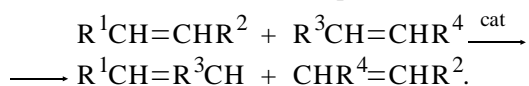
Проведено исследование реакции метатезиса гексена-1 и гептена-1 на рений- и молибденсодержащих твердых катализаторах. Показано, что эффективность метатезиса  $\alpha$ -олефинов определяется длиной их углеводородной цепи и метатезис гексена-1 протекает значительно эффективнее метатезиса гептена-1. Температура

© В.И. Кашковский, Э.Н. Карпик, Л.П. Доля, 2008

40 °С является оптимальной для метатезиса взятых олефинов, ее повышение или понижение приводит к ухудшению основных показателей реакции. Характер протекания метатезиса практически не зависит от природы катализатора, а для обеспечения его эффективной работы необходимо постоянное выведение продуктов реакции из реакционной зоны.

Реакция каталитического метатезиса олефинов по праву занимает одно из ведущих мест в химической науке. Стратегия, построенная на этой реакции, обладает существенными преимуществами по сравнению с классическими методами органической химии и, в частности, малостадийностью, доступностью сырья и необходимых реагентов, технологическими твердыми катализаторами.

Каталитические реакции метатезиса олефинов, суть которых состоит в обмене алкилиденовыми фрагментами в молекулах алкенов с образованием новых ненасыщенных соединений, находят все более широкое использование при создании практически важных веществ и материалов:



Такие реакции имеют место для большого количества линейных и циклических олефинов, сопряженных диенов и ацетиленов, а также их функциональных производных с получением различных соединений. Причем достижение конечного результата происходит с минимальным числом побочных продуктов.

Несмотря на обширный научный и практический опыт в области метатезиса олефинов [1—12], многие вопросы на сегодняшний день остаются неясными. Так, в работе [6] описаны кинетические закономерности метатезиса  $\alpha$ -олефинов на твердом катализаторе без учета дезактивации катализатора. Вместе с тем ряд работ посвящен изучению кинетики метатезиса таких же олефинов с учетом его дезактивации [7, 9, 10], что, естественно, обуславливает неадекватную трактовку полученных результатов. Различия в исходных предпосылках находят отражение в противоречиях многих выводов, знаковых для метатезиса ациклических олефинов. В работе [6] наблюдаемое уменьшение скорости гомометатезиса гексена-1, октена-1 и децена-1 с ростом длины углеводородной цепи объяснено тем, что десорбция продукта реакции является лимитирующей стадией данной реакции. В то же время из работы [9] следует, что эти олефины обладают одинаковой реакционной способностью в реакции метатезиса, а кажущееся различие в их активности связано с различными концентрациями чистых алкенов-1. Важная неоднозначность вытекает из сравнения результатов работ [8] и [9]. В первом случае авторы утверждают,

что при метатезисе гептена-1 на алюморениевом катализаторе имеет место “разработка” этого катализатора и примерно через 10 мин он начинает работать в стационарном режиме, тогда как в работе [9] на кинетических кривых, полученных при метатезисе  $\alpha$ -олефинов на молибденовом катализаторе, индукционный период отсутствует, что объяснено автором большей скоростью формирования активных центров метатезиса по сравнению со скоростью самого метатезиса. Сопоставление обоих утверждений заставляет либо усомниться в реальности объяснения автора работы [9], либо предположить разное влияние приведенных катализаторов на протекание реакции метатезиса.

Можно привести еще ряд примеров, однако совершенно очевидно, что дальнейшее развитие подобных вопросов будет способствовать углублению представлений о закономерностях процесса метатезиса, расширению его катализаторной базы. Актуальность таких работ очевидна еще и потому, что метатезис ациклических олефинов остается важной теоретической и практической проблемой.

Настоящая работа посвящена изучению реакции метатезиса гексена-1 и гептена-1 при разных температурах в присутствии рений- и молибденсодержащих катализаторов. Выбранные олефины являются наиболее удобными и простыми для исследований, их метатезис протекает в мягких условиях, продукты реакции соответствуют стехиометрическому уравнению и легко идентифицируются хроматографически по эталонным образцам.

Исследование проводили в жидкой фазе в установке статического типа с перемешиванием при атмосферном давлении (рис. 1).

В стеклянный реактор с двойными стенками (1), снабженный обратным холодильником (4), газовой бюреткой для измерения объема газа, выделяемого в процессе реакции (5,6) и магнитной мешалкой (2), после предварительной продувки всей системы сухим аргоном, помещали необходимую навеску катализатора. Капельную воронку (3) заполняли выбранным олефином в произвольном объеме. Сюда же к первой порции  $\alpha$ -олефина добавляли заданное количество ( $2.5 \cdot 10^{-4}$  моль) сокатализатора – тетраметилолова. Эту процедуру выполняли разово, поскольку последующее его прибавление, как показали специально проведенные опыты, не влияет на скорость метатезиса. Температурный режим ре-

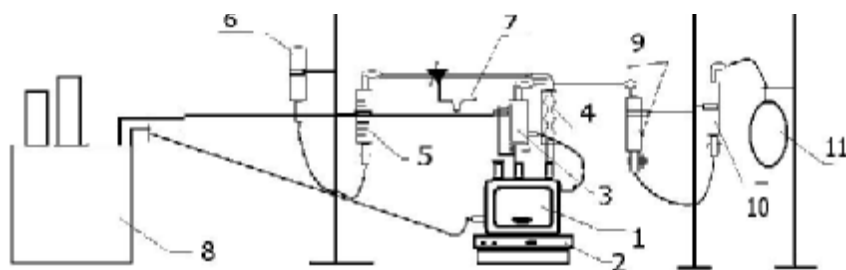


Рис. 1. Лабораторная установка для исследования реакции метатезиса жидких олефинов: 1 — термостатированный реактор; 2 — магнитная мешалка; 3 — капельная воронка; 4 — холодильник; 5, 6 — газовая бюретка; 7 — счетчик газовых пузырьков; 8 — термостат; 9, 10 — адсорбент для очистки аргона; 11 — емкость с аргоном.

гулировали термостатом 8. После достижения в реакторе 1 и капельной воронке 3 выбранной температуры реакции, включали магнитную мешалку 2, открывали кран капельной воронки 3 и, перекрыв предварительно подачу аргона, уравнивали объем воды в газовой бюретке 5, 6. С помощью последней измеряли объем выделяемого в процессе реакции газа, фиксируя время выделения его определенного объема.

Исходные продукты и продукты реакции метатезиса анализировали методом газожидкостной хроматографии хроматографом Хром-4 с пламенно-ионизационным детектором на набивной колонке длиной 1.5 м, заполненной метилсиликоновым эластомером OV-13ДС-500.

Средняя относительная ошибка не превышала 3%. Воспроизводимость опытов высокая ( $\pm 2-3\%$ ) с максимальными величинами колебаний температуры реакции  $\pm 0.5^\circ$ , веса проб —  $\pm 0.001$  мг.

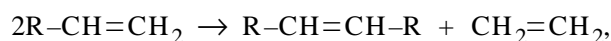
Алюморениевый катализатор готовили следующим образом: навеску  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  нагревали в аппарате Сокслета с 0.1 н. HCl 4 ч. Затем образец оксида алюминия промывали дистиллированной водой до pH 5.4 и сушили при  $120^\circ\text{C}$  12 ч. 2.65 г перрената аммония в 10 мл дистиллированной воды тщательно перемешивали с 10 г обработанным кислотой оксидом алюминия. Полученную массу сушили на водяной бане при  $100^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Катализатор активировали 2 ч сухим воздухом при  $550^\circ\text{C}$  и сухим аргоном при такой же температуре в течение 1 ч. Готовый образец содержал  $5.4 \cdot 10^{-4}$  моль рения на 1 г массы катализатора.

Для приготовления молибденсодержащего катализатора навеску силикагеля марки АСКГ с размером частиц 0.2–0.3 мм нагревали в смеси концентрированных соляной и азотной кислот в течение 6 ч и после охлаждения до комнатной температуры промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на содержание ионов хло-

ра. Обработанный таким образом силикагель сушили на воздухе 4 ч при  $120^\circ\text{C}$ , а затем такое же время в вакууме при  $0.5 \cdot 10^{-3}$  мм рт.ст. и температуре  $300^\circ\text{C}$ . 10 г приготовленной таким образом навески обрабатывали при тщательном перемешивании раствором пентахлорида молибдена в четыреххлористом углероде. Полученную смесь упаривали и выдерживали при температуре  $80^\circ\text{C}$  и остаточном давлении  $0.5 \cdot 10^{-2}$  мм рт.ст. в течение 6 ч. Готовый образец содержит  $2.25 \cdot 10^{-4}$  моль молибдена на 1 г массы катализатора.

Для приготовления сокатализатора — тетрамегилолова — к 16.2 г магниевой стружки, активированной небольшим количеством кристаллического иода, в 150 мл диэтилового эфира добавляли по каплям 95.8 г иодистого метила с такой скоростью, чтобы смесь медленно кипела. По окончании подачи иодистого метила реакционную массу кипятили в течение 2 ч практически до полного растворения магния. После отгонки большей части растворителя смесь оставляли на 12 ч. Жидкие продукты удаляли нагреванием смеси до  $160^\circ\text{C}$ , а конденсат (34.5 г) медленно фракционировали с использованием вакуумной зеркальной колонки длиной 15 см (1 капля за 6–7 с). В итоге была отобрана фракция с  $t_{\text{кип}} = 76-78^\circ\text{C}$ ,  $n_D = 1.4395$  (табличные данные  $76-78^\circ\text{C}$  и 1.4393 соответственно). Выход целевого продукта 14.77 г (73.6%).

При обработке полученных результатов учитывали, что метатезис  $\alpha$ -олефинов протекает согласно следующему стехиометрическому уравнению:



где  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_7\text{H}_{15}$ .

В табл. 1 приведено изменение основных показателей работы ренийсодержащего катализатора метатезиса во времени при температуре реакции 40 и  $50^\circ\text{C}$ . В течение всего опыта селективность метатезиса при температуре реакции  $40^\circ\text{C}$  практически не изменяется, оставаясь на уровне 94–95%.

Вместе с тем величина степени превращения гексена-1 уменьшается с 72.7 до 13.1% и выход целевого продукта падает с 68.7 до 12.4%.

Температура оказывает существенное влияние на протекание реакции метатезиса гексена-1. При  $50^\circ\text{C}$  эффективность метатезиса значительно ниже. В этом случае уже в опыте 4 нами получены результаты, сопоставимые с результатами опыта

Т а б л и ц а 1

Изменение основных показателей метатезиса гексена-1 при 40 и 50 °С на ренийсодержащем катализаторе

Показатели*, %	Номер опыта**									
	1	2	3	4	12	15	19	21	22	24
$F$	94.7***, 89.2	95.0, 93.1	94.2, 96.5	93.6, 95.4	98.0	92.9	94.9	92.7	95.7	94.8
$X_J$	72.7, 68.0	76.9, 57.8	73.6, 42.5	75.1, 18.1	59.8	60.6	65.2	22.5	19.0	13.1
$N_R$	68.7, 60.6	72.9, 53.8	69.5, 41.0	70.2, 17.2	58.4	56.3	34.8	20.7	18.0	12.4

\*  $F$  — селективность;  $X_J$  — степень превращения исходного олефина;  $N_R$  — выход целевого продукта; \*\* номер опыта означает количество использованного олефина от начала реакции при одинаковом его количестве для каждого опыта, равном 3 г ( $3.57 \cdot 10^{-2}$  моль), например, номер опыта 12 означает, что с начала реакции использовано  $12 \times 3 = 36$  г олефина; \*\*\* первое значение — при 40, второе — при 50 °С.

Т а б л и ц а 2

Изменение основных показателей метатезиса гептена-1 при температуре 40 и 50 °С\*

Показатели, %	Номер опыта					
	1	2	3	4	5	6
$F$	96.2, 95.9	95.8, 96.3	95.6, 91.9	94.3, 90.6	91.8	89.3
$X_J$	78.2, 76.3	65.3, 57.6	53.0, 34.1	46.7, 14.6	28.5	8.1
$N_R$	66.9, 64.7	55.3, 48.8	44.6, 27.1	38.6, 11.3	22.6	6.2

\* Первое значение — при 40, второе — при 50 °С.

22 для температуры 40 °С. Отрицательное влияние повышения температуры справедливо и для метатезиса гептена-1 (табл. 2).

Следует отметить, что при температурах ниже 40 °С эффективность реакции метатезиса взятых

олефинов падает, а при 0 °С метатезис вообще не происходит.

Достаточно наглядно динамика протекания реакции метатезиса гексена-1 при температуре 40 °С представлена в табл. 3, где приведено время образования одинакового количества (20 мл) этилена в различных опытах.

Видно, что в пределах одного опыта по мере его протекания для выделения последующего объема этилена требуется все больше времени. Так, например, если для образования первой порции этилена (20 мл) в опыте 1 потребовалось всего 5 с, то шестая его порция образовалась за 135 с. Иными словами, скорость образования этилена в опыте 1 уменьшилась от 4 до 0.89 мл/с. Падение скорости имеет место и от опыта к опыту. Ее значение уменьшается от 4 мл/с для опыта 1 до 0.01 мл/с для опы-

Т а б л и ц а 3

Динамика образования этилена в реакции метатезиса гексена-1 на ренийсодержащем катализаторе при 40 °С

$V$ , мл	Время образования одинакового объема этилена (20 мл) в различных опытах, с									
	1*	2	3	4	12	15	19	21	22	24
20	5 (4.00)**	7 (2.86)	25 (0.80)	50 (0.40)	68 (0.29)	100 (0.20)	215 (0.09)	230 (0.09)	530 (0.04)	1370 (0.01)
40	40 (1.00)	54 (0.74)	75 (0.53)	105 (0.38)	128 (0.31)	230 (0.17)	320 (0.13)	830 (0.05)	1410 (0.03)	
60	64 (0.94)	98 (0.61)	114 (0.53)	160 (0.38)	208 (0.29)	310 (0.19)	500 (0.12)	1430 (0.04)	2630 (0.02)	
80	86 (0.93)	130 (0.62)	155 (0.52)	210 (0.38)	318 (0.25)	520 (0.15)	725 (0.11)	2210 (0.04)		
100	109 (0.92)	170 (0.59)	195 (0.51)	275 (0.36)	385 (0.26)	680 (0.15)	965 (0.10)	3080 (0.03)		
120	135 (0.89)	215 (0.56)	260 (0.46)	340 (0.35)	495 (0.24)	870 (0.14)	1235 (0.10)			

\* Для наглядности ограничили объемом этилена 120 мл, хотя максимальное его количество (300 мл) выделено в опыте 1 за 830 с; \*\* в скобках приведены скорости образования этилена, мл/с;  $V$  — объем выделенного этилена, мл.

та 24. Естественно, что более медленно реакция метатезиса протекает и в пределах каждого из последующих опытов. Интересно, что на начальных стадиях метатезиса первые 20 мл этилена образуются значительно быстрее, чем последующие, но в дальнейшем скорость газообразования снижается незначительно или практически не изменяется.

Особенность рассмотренных выше опытов состояла в том, что после завершения реакции метатезиса в пределах одной загрузки олефина катализатор полностью забирали из зоны реакции, а затем в токе аргона вводили очередную порцию гексена-1 или гептена-1. Для сравнения в табл. 4 приведены результаты, полученные при 40 °С без периодического извлечения катализатора из реакторного узла. В данном случае после прекращения выделения этилена к реакционной смеси добавляли следующую порцию олефина и т.д. Как и в первой серии опы-

Т а б л и ц а 4

**Изменение основных показателей метатезиса гексена-1 и гептена-1 на ренийсодержащем катализаторе при 40 °С без извлечения катализатора из зоны реакции**

Показатели, %	Олефины	
	Гексен-1*	Гептен-1**
$F$	94.3	91.6
$X_J$	46.9	57.2
$N_R$	43.2	38.5

\* Пять загрузок по 1 г; \*\* три загрузки по 1 г.

тов, селективность метатезиса выше 90 %, однако величины степеней превращения и выходов целевых продуктов существенно ниже.

Наблюдаемый факт обусловлен, на наш взгляд, блокированием активных центров катализатора метатезиса продуктами реакции (децен-5 и додецен-6 при использовании гексена-1 и гептена-1 соответственно), которые не выводятся из зоны реакции, накапливаясь там от опыта к опыту. В таком случае возрастание их количества будет способствовать ухудшению эффективности работы катализатора. Действительно, изменение алгоритма подачи олефина оказывает существенное влияние на протекание реакции метатезиса. Увеличение разовой загрузки  $\alpha$ -олефина, а, значит, возрастание количества продуктов реакции в зоне реакции приводит к уменьшению величины конверсии и концентрации целевого продукта, причем наблюдаемые изменения достаточно ощутимы (табл. 5).

Т а б л и ц а 5

**Изменение характера протекания реакции метатезиса гептена-1 на ренийсодержащем катализаторе при 40 °С с изменением алгоритма подачи в зону реакции олефина**

Количество подаваемого гептена-1, г	Время реакции, с*	Конверсия, %	Концентрация додецена-6, моль/л
2	250	13.7	0.490
2	830	27.5	0.990
1	2060	37.4	1.335
1	328	17.8	0.635
1	1320	35.1	1.250
1	2400	53.9	1.920

\* До полного прекращения выделения этилена.

Кроме того, предварительная обработка ренийсодержащего катализатора деценом-5 (после нахождения катализатора под слоем децена-5 в течение 0.5 ч последний забирали из зоны реакции и подавали гексен-1 в количестве  $3.57 \cdot 10^{-2}$  моль) оказывает отрицательное воздействие и на динамику протекания метатезиса. В этом случае скорость выделения одинакового объема этилена значительно ниже такой же для исходного образца в течение всего опыта (рис. 2).

Следует отметить, что природа катализатора практически не оказывает влияния на эффективность метатезиса. Величины  $F$ ,  $X_J$  и  $N_R$ , получен-

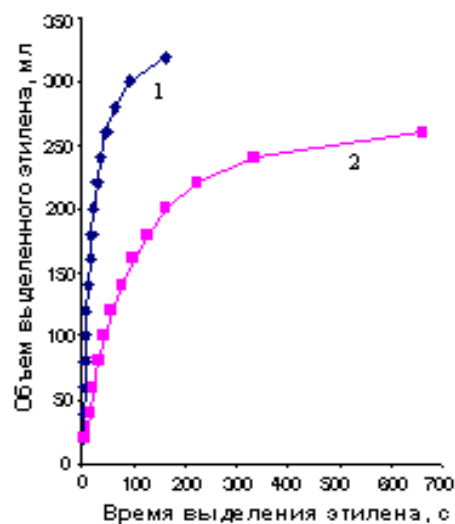


Рис. 2. Влияние обработки катализатора деценом-5 на скорость выделения этилена: 1 — без обработки; 2 — предварительная обработка.

ные при метатезисе гексена-1 при 50 °С в присутствии катализатора  $\text{MoCl}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  (загрузка гексена-1 — 2 г, 2 г, 1 г), равны 97.7, 58.0 и 56 % соответственно, что сопоставимо с данными для ренийсодержащего катализатора (табл. 1, вторые значения опыта 2). И хотя в первом случае общее количество израсходованного олефина равнялось 5 г при 6 г в опыте 2 (табл. 1), общая тенденция изменения основных показателей метатезиса не позволяет ожидать значительных различий при экстраполяции на одинаковое количество гексена-1.

Таким образом, можно констатировать, что характер протекания метатезиса  $\alpha$ -олефинов определяется длиной их углеводородной цепи, а также температурой реакции. При этом более благоприятные условия для метатезиса реализуются при условии выведения катализата из зоны реакции.

Следует еще раз подчеркнуть, что в литературе существуют две противоположные точки зрения на реакционную способность линейных  $\alpha$ -олефинов в зависимости от длины цепи алкена [6, 9]. Приведенные выше результаты подтверждают позицию авторов работы [6]. Действительно, с ростом углеводородной цепи олефина его метатезис протекает значительно хуже, что особенно хорошо видно из сравнения данных, полученных при 40 °С (табл. 1 и 2). Если в случае гептена-1 уже в опыте 6 степень превращения исходного олефина составляет 8.1 %, а выход целевого продукта 6.2 %, то для гексена-1 эти величины несколько выше даже в опыте 24 (13.1 и 12.4 % соответственно).

Авторы выражают искреннюю благодарность академику В.П. Кухарю за проявленный интерес к работе.

**РЕЗЮМЕ.** Проведено дослідження реакції метатезису гексену-1 і гептену-1 на рений- і молібденвмісних твердих каталізаторах. Показано, що ефективність метатезису  $\alpha$ -олефінів визначається довжиною їхнього вуглеводневого ланцюга і метатезис гексену-1 перебігає значно ефективніше за метатезис гептену-1. Температура 40 °С є оптимальною для метатезису взятих олефінів,

її підвищення або зниження приводить до погіршення основних показників реакції. Характер перебігу метатезису практично не залежить від природи каталізатора, а для забезпечення його ефективної роботи необхідно постійне виведення продукту реакції із реакційної зони.

**SUMMARY.** It is carried out research of reaction of the metathesis hexene-1 and heptene-1 on rhenium and molybdenum contained firm catalysts. It is shown that efficiency of the metathesis and  $\alpha$ -olefins it is defined in the length of their hydrocarbonic circuit and the metathesis hexene-1 proceeds much more effectively the metathesis heptene-1. The temperature 40 °С is optimum for the metathesis taken olefins, its increase or downturn leads to deterioration basic parameters of reaction. Character of course of the metathesis practically does not depend by nature the catalyst, and for maintenance of its effective work constant deducing product of reaction from a zone of reaction is necessary.

1. Banks R.L., Bailey G.C. // Industrial and Engineering Chemistry. Product Research and Development. - 1964. -3, № 3. -P. 170—173.
2. Haines R.J., Leigh G.J. // Chem. Soc. Rev. -1975. -4. -P. 155—188.
3. Фельдблюм В.Ш., Баранова Г.И., Цайлингольд Г.А. // Журн. орган. химии. -1973. -IX, вып. 5. -С. 870—874.
4. Uchida A., Kobayashi K., Matsuda S. // Industrial and Engineering Chemistry. Product Research and Development. -1972. -11, № 4. -P. 389—393.
5. Uchida A., Mukai Y, Hamano Y, Matsuda S. // Industrial and Engineering Chemistry. Product Research and Development. -1971. -10, № 4. -P. 372—375.
6. Spronk R., Mol J.C. // Appl. Catalysis. -1991. -70. -P. 295—306.
7. Spronk R., Dekker F.H.M., Mol J.C. // Appl. Catalysis, A: General. -1992. -83. -P. 213—233.
8. Крюков Ю.Б., Башкиров А.Н., Фридман Р.А. и др. // Нефтехимия. -1974. -XIV, № 6. -С. 847—852.
9. Беляев Б.А. Дис. ... канд. хим. наук.-Москва, 2000.
10. Быков В.И. Дис. ... докт. хим. наук. -Москва, 2003.
11. Кашковский В.И., Григорьев А.А. // Катализ и нефтехимия. -2006. -№ 14. -С. 1—10.
12. Кашковский В.И., Григорьев А.А. // Там же. -С. 11—21.