

# Метатезис олефинов – катализаторы, механизм, кинетика

В.И. Кашиковский, А.А. Григорьев

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573–25–52

В статье обобщены литературные наработки по жидким и твердым катализаторам метатезиса олефинов, приведены современный механизм и кинетические подходы к одной из наиболее интересных химических реакций.

В 1964 г. открыта каталитическая реакция метатезиса пропилена [1] и по настоящее время накоплены значительные теоретические и практические результаты, изложенные в многочисленных научных трудах и реализованные во многих промышленных процессах.

В последнее время реакции каталитического метатезиса находят все большее использование при создании новых практически важных веществ и материалов. Стратегия, основанная на этих реакциях, имеет ряд преимуществ по сравнению с классическими методами тонкой органической химии – малостадийность, доступность исходного сырья, технологичность используемых катализаторов.

Среди наиболее важных научных достижений следует отметить выяснение механизма реакции метатезиса [2–6], работы по исследованию его кинетических и термодинамических закономерностей [7–19], поиску и синтезу гомогенных и гетерогенных каталитических систем [20–38].

Впервые реакцию метатезиса наблюдали при пиролизе пропилена при 725 °С [39]. Такая высокая температура обусловлена тем, что процесс в соответствии с известным правилом орбитальной симметрии Вудварда–Гофмана является запрещенным. Открытие катализаторов метатезиса позволило снять эти ограничения и проводить реакцию при значительно более низких температурах.

## Твердые катализаторы

Среди изученных к настоящему времени твердых катализаторов метатезиса наибольшей каталитической активностью обладают соединения молибдена, вольфрама и рения. В первой работе [1], посвященной каталитическому метатезису пропилена, авторы сообщили об использовании гетерогенной системы, содержащей гексакарбонилмолибден на оксиде алюминия. С этих пор начался интенсивный поиск эффективных катализаторов, который не прекращается до сегодняшнего дня. Показательным примером в эволюции такого поиска может служить процесс метатезиса пропилена, ставший первым промышленным процессом метатезисного превращения углеводородов (табл. 1).

Видно, что высокая селективность характерна для всех приведенных катализаторов, хотя температуры

проведения метатезиса существенно различаются. Если алюмо-рениевый катализатор проявляет активность уже при комнатной температуре, то самая высокая температура реакции (420–540 °С) требуется для вольфрамовых и кремне-молибденового катализаторов. При этом молибденовые катализаторы весьма чувствительны к таким каталитическим ядам, как вода и кислород, и трудно воспроизводимы, алюмо-рениевые – дефицитные и дорогие, а кремне-вольфрамовые требуют относительно высоких температур, хотя они более стойки к действиям каталитических ядов, доступны и легко воспроизводятся. Процесс метатезиса пропилена достаточно глубоко изучен, поэтому вряд ли стоит ожидать в этой области новых сообщений, однако без преувеличения можно сказать, что появление новой каталитической системы не останется незамеченным.

Таблица 1. Твердые катализаторы диспропорционирования\* пропилена [29]

Катализатор	Температура реакции, °С	Давление, кгс/см <sup>2</sup> (МПа)	Массовая скорость подачи C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , ч <sup>-1</sup>	Степень конверсии C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , %	Селективность, %
MoO <sub>3</sub> +CoO на Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	163	32 (≈3,2)	9	43	94
MoO <sub>3</sub> +CoO на Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160	7 (≈0,7)	180 (по газу)	36	97
MoO <sub>3</sub> на SiO <sub>2</sub>	538	1 (≈0,1)	4	28	95
Mo(CO) <sub>6</sub> на Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71	35 (≈3,5)	1–2	25	97
WO <sub>3</sub> на SiO <sub>2</sub>	427	32 (≈3,2)	40	45	99
WO <sub>3</sub> на AlPO <sub>4</sub>	538	8 (≈0,8)	8	34	82
WS <sub>2</sub> на SiO <sub>2</sub>	538	1 (≈0,1)	2	18	100
Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> на Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	1 (≈0,1)	6	30	100
Re <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> на Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	1 (≈0,1)	1600 (по газу)	20	100

\*Терминология [29].

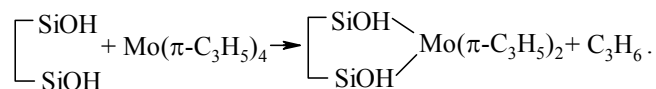
Твердые катализаторы метатезиса могут работать в широком диапазоне температур, а оптимальная температура определяется природой как металла, так и носителя. По температурному фактору можно выделить два типа твердых катализаторов метатезиса: низкотемпературные, работающие при 25–100 °С, и высокотемпературные – наиболее эффективные в температурном интервале 100–430 °С. К первым следует отнести галогениды рения, молибдена, вольфрама,  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ , а карбонилы вольфрама или молибдена либо оксиды этих металлов являются наиболее характерными представителями второй группы.

Твердые катализаторы удобно классифицировать и по способу приготовления. Многие системы получают классическим методом пропитки носителя раствором, содержащим необходимый элемент, с последующей термической обработкой в среде воздуха, инертного газа или в вакууме. В качестве носителей наиболее эффективными оказались оксиды кремния и алюминия. Кроме таких систем используют катализаторы, в которых галогенсодержащие комплексы молибдена связаны с носителем ковалентными связями, образующимися при взаимодействии галогенида металла с поверхностными гидроксильными группами, например силикагеля [31]. Наряду с оксидными применяются также полимерные носители [40].

Какие-то особенные условия, сопровождающие предварительную обработку катализаторов метатезиса и присущие только им, отсутствуют. Обычно перед реакцией такие системы подвергают термоактивации при 400–600 °С в течение нескольких часов для обеспечения химического взаимодействия между катализатором и носителем, а также для удаления адсорбированных веществ, которые могут отравлять катализатор. Известны способы повышения активности оксидных катализаторов метатезиса: кислотная обработка носителя, введение добавок щелочных или щелочноземельных металлов, частичное восстановление поверхности водородом или окисью углерода, обработка следами воды и др. [29].

Катализаторы на основе карбониллов металлов легко дезактивируются на воздухе и требуют обычно значительно более низких температур активации – от 120 до 140 °С. Поэтому их, как правило, активируют в глубоком вакууме или инертной среде.

Интересны каталитические системы, представляющие собой закрепленные на носителе  $\pi$ -аллильные комплексы молибдена, вольфрама и рения:



Такие катализаторы активны без предварительной термообработки [32].

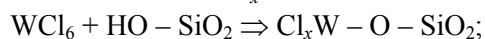
Представленный выше закрепленный молибденовый комплекс активен в реакции метатезиса олефинов при 20 °С, тогда как для катализатора  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  тре-

буется температура выше 300 °С. Нанесенный на  $\text{SiO}_2$  комплекс  $\text{W}(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_4$  активен при 150 °С, а для системы  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  необходима температура 350–400 °С [29].

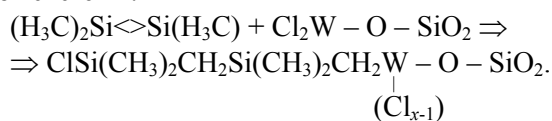
Активность катализаторов метатезиса значительно повышается, если реакцию проводить в присутствии сокатализаторов – элементоорганических соединений кремния, олова или германия. Магний-, литий- и алюминийорганические соединения, ранее широко применявшиеся как сокатализаторы, в настоящее время практически не используются из-за протекания в их присутствии побочных реакций олигомеризации олефинов и изомеризации двойных связей.

Перспективными твердыми катализаторами метатезиса терминальных олефинов являются катализаторы, получаемые иммобилизацией гомогенных систем  $\text{WCl}_6\text{-Me}_2\text{Si}\langle\text{SiMe}_2$  ( $\text{Me}$  – углеводородный радикал) на твердую поверхность, например, силикагель [41]. Процесс иммобилизации можно представить следующим образом:

1) взаимодействие  $\text{WCl}_6$  с гидроксильными группами силикагеля  $\text{-SiOH}$  с образованием поверхностных фрагментов  $\text{-Si-O-WCl}_x$ :



2) взаимодействие производных 1,3-силоциклобутана  $\text{Me}_2\text{Si}\langle\text{SiMe}_2$  со свободными фрагментами  $\text{WCl}_x$ , что и приводит к образованию новой каталитической системы:



Активность таких катализаторов в большинстве случаев не уступает жидким иммобилизованным, а их свойства зависят от способа приготовления. Так, предварительное формование и выдержка катализатора при комнатной температуре или при 60 °С незначительно изменяют конверсию октена-1 по сравнению с его конверсией в присутствии гомогенной системы (табл. 2).

Представляет интерес перспектива создания для метатезиса терминальных олефинов еще одного семейства твердых катализаторов – фотоактивированных систем на основе карбониллов вольфрама или никеля [41] (табл. 3).

Проведенные исследования показали, что:

- активные системы образуют только два типа органосиланов: дигидросиланы с арильными заместителями при атоме кремния, а также олиго- и полисиланы; замена хотя бы одного арильного заместителя на алкильный в  $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$  резко снижает выход и селективность метатезиса;
- системы, основанные на  $\text{W}(\text{CO})_6$ , несколько более эффективны по сравнению с молибденовым аналогом;
- реакция метатезиса протекает только при УФ-облучении, а после его снятия прекращается;
- реакция осуществляется без растворителя.

Таблица 2. Метатезис октена-1 в присутствии иммобилизованных каталитических систем (температура реакции 60 °С; растворитель толуол; молярное соотношение [октен-1] : [W] : [Si] = 100 : 1 : 2)

Номер опыта	Каталитическая система	Время реакции, ч	Конверсия, %		Селективность, %
			ч	%	
1	WCl <sub>6</sub> -Me <sub>2</sub> Si<>SiMe <sub>2</sub>	1	60	97	
		2	66	97	
		4	64	90	
2	WCl <sub>6</sub> /SiO <sub>2</sub> - Me <sub>2</sub> Si<>SiMe <sub>2</sub> *	1	48	>99	
		2	58	98	
		4	63	98	
3	WCl <sub>6</sub> /SiO <sub>2</sub> - Me <sub>2</sub> Si<>SiMe <sub>2</sub> **	1	36	>99	
		2	45	98	
		4	50	97	
4	WCl <sub>6</sub> /SiO <sub>2</sub> - Me <sub>2</sub> Si<>SiMe <sub>2</sub> ***	1	76	>99	
		2	84	>99	
		4	87	98	

\* Каталитическая система выдержана 1 ч при комнатной температуре. \*\* Каталитическая система выдержана 1 ч при 60 °С. \*\*\* Реакцию проводили без растворителя: к предварительно приготовленному твердому катализатору WCl<sub>6</sub>/SiO<sub>2</sub> добавляли олефин и сокатализатор.

Другой тип фотоактивированных каталитических систем содержит гексакарбонил вольфрама и соединения, имеющие связи Si-Si в олиго- и полисиланах, а катализаторы такого типа являются достаточно активными (табл. 4).

Следует отметить, что появление нового катализатора всегда было событием для катализа в целом. Это в полной мере касается и семейства реакций метатезиса, что подтверждают приведенные примеры.

### Жидкие катализаторы

Гомогенные каталитические системы можно разделить на две большие группы: классические каталитические системы и хорошо определенные индивидуальные карбеновые комплексы металлов.

Первым жидким катализатором, предложенным для метатезиса линейных олефинов, была система гексахлорид вольфрама – этилалюминийдихлорид – этанол [19]. В дальнейшем оказалось, что целый ряд металлоорганических соединений и гидридов элементов I A, II A, III A и IV A групп являются хорошими сокатализаторами вместе с гексахлоридом вольфрама: LiR (R = *n*-Bu или *t*-Bu), RMgX (X = Cl, R = *n*-Bu или *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>; X = Br, R = *n*-Pr, *n*-Bu или *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), R<sub>2</sub>AlCl, R<sub>3</sub>Al (R = Et или *i*-Bu), EtAlCl<sub>2</sub>, SnR<sub>4</sub> (R = CH<sub>3</sub> или *n*-Bu), LiAlH<sub>4</sub> и NaBH<sub>4</sub> [42].

Наиболее многочисленными гомогенными каталитическими системами метатезиса являются производные металлов VI Б группы – молибдена и вольфрама, которые оказались и самыми активными. В качестве основного компонента катализаторов используют хлориды или бромиды и оксигалогениды, а также ком-

Таблица 3. Фотоактивированные каталитические системы метатезиса гексена-1. (температура реакции 45 °С; молярное соотношение [гексен-1] : [M] : [Si] = 100 : 1 : 1; M = W, Mo)

Катализатор	Сокатализатор	Конверсия гексена-1, %	Селективность, %
W(CO) <sub>6</sub>	(-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	44	84
	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	47	93
	(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	12	60
	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SiH	<1	–
Mo(CO) <sub>6</sub>	( <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	5	–
	( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	13	65
	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	8	63

плексные соединения вольфрама и молибдена, содержащие в качестве лигандов NO, CO, Ph<sub>3</sub>P и др.: WCl<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>, W(CO)<sub>5</sub>(Ph<sub>3</sub>P), MoX<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>, где X = Cl, Br, J; L = Ph<sub>3</sub>P, Ph<sub>3</sub>PO и др. [43].

К первым, хорошо определенным индивидуальным карбеновым комплексам металлов, следует отнести устойчивый алкилиденный комплекс состава Ta(CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)(=CHCMe<sub>3</sub>), который получил в 1974 г. R. Schrock [20]. В дальнейшем были синтезированы, выделены и охарактеризованы рентгеноструктурным и ЯМР методами подобные комплексы для молибдена, вольфрама, рения и других металлов, получившие название “шроковские” [44–50]. Авторами работы [52] синтезированы алкилиденные комплексы молибдена (VI) Mo(NR)(CHR<sup>1</sup>)(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, где R = 2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2,6-*Me*<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2-*i*-PrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-*t*-BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 1-адамантил; R<sup>1</sup> = CMe<sub>2</sub>Ph, CMe<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> = CMe<sub>3</sub>, CMe<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>), CMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, C(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Было показано, что активность таких комплексов пропорциональна увеличению электроноакцепторных свойств лигандов, а молибденсодержащие системы более активны в реакции метатезиса, чем вольфрамсодержащие [51].

Достаточно широкое применение нашли индивидуальные комплексы Фишера, которые характеризуются наличием у карбенового атома углерода одного или двух гетероатомов (кислорода, азота или серы). Обычно сами по себе эти комплексы метатезис олефинов не катализируют из-за координационной и электронной ненасыщенности [32], однако активация сокатализаторами, тепловым или фотохимическим воздействием способствует иницированию процесса [52–62].

Таблица 4. Фотоактивированные каталитические системы метатезиса гексена-1 W(CO)<sub>6</sub> – перметилполисиланы

Соединение кремния	Конверсия гексена-1, %	Селективность по децену-5, %
Si <sub>2</sub> Me <sub>6</sub>	0	–
Si <sub>4</sub> Me <sub>10</sub>	24	92
Si <sub>6</sub> Me <sub>12</sub>	41	86
(-SiMe <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	16	76

В последнее время наибольшее распространение получили индивидуальные комплексы Грабса, для которых характерны относительная простота получения и универсальность применения. Катализаторы Грабса представляют собой рутениевые комплексы в основном двух типов:  $\text{Ru}(=\text{CHCH}=\text{CPh}_2)(\text{Cl})_2(\text{PR}_3)_2$  и  $\text{Ru}(=\text{CHR}^1)(\text{Cl})_2(\text{PR}_3)_2$ , где  $R = \text{Ph}$ ,  $\text{Cy}$ ,  $i\text{-Pr}$  и др., а  $R^1 = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ , которые получают взаимодействием 3,3-дифенилциклопропена (1-й тип) или соответствующего диазосоединения (2-й тип) с трифенилфосфин рутений дихлоридом  $\text{Ru}(\text{Cl}_2)(\text{PPh}_3)_3$  с последующей заменой дифенилфосфина на другие фосфиновые лиганды [63–70]. Особенно широкое использование эти комплексы нашли при синтезе различных природных соединений, в которых ключевой стадией является метатезис с замыканием цикла.

Рассматривая особенности каталитического метатезиса олефинов, нельзя не учитывать его стереохимический аспект, поскольку данные об изменении *цис-транс* (Z/E) отношений реагентов и продуктов во времени несут полезную информацию. Во многих источниках отмечается, что стереоселективность продуктов метатезиса линейных олефинов зависит от природы реагента и каталитической системы, причем в случае внутренних алкенов исходная конфигурация двойной связи может быть Z или E и зависит в начальный момент времени от конфигурации исходной двойной связи, а в случае  $\alpha$ -олефинов этого нет [71–78]. Следует также подчеркнуть влияние на стереоселективность природы сокатализатора и длительности интервала между добавлением катализатора и реагента.

Характер каталитической системы и условия проведения процесса являются основными факторами, определяющими стереоселективность метатезисных превращений и других олефинов. Это чрезвычайно важное обстоятельство представляет интерес не только для теории каталитических процессов, но и для их практической реализации. Показательный пример – метатезисная полимеризация циклопентена. Получаемые в результате этой реакции полипентенамеры с Z- или E-конфигурацией двойных связей обладают существенно отличающимися свойствами. Трансполипентенамер по комплексу свойств близок к натуральному каучуку. Для его получения предложен гексахлорид вольфрама в сочетании с галогенидами, алюминий- и оловоорганическими соединениями [79–83], гидридами кремния и олова [84], бутиллитием [85], аллильными комплексами хрома, вольфрама, молибдена, циркония и др. [84, 86, 88]. Применялись также окси- и алкоксигалогениды вольфрама в сочетании с тетрабутилоловом, этилалюминийсесквихлоридом, а также кислородсодержащими соединениями – спиртами, фенолами, органическими пероксидами и гидропероксидами, молекулярным кислородом [84, 85, 89, 90].

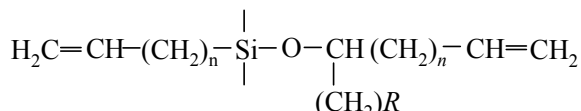
Цисполипентенамер, который представляет интерес как морозостойкий материал, впервые с небольшим

выходом был получен авторами работы [79]. В течение длительного времени система  $\text{MoCl}_5\text{--Et}_3\text{As}$  была единственным катализатором метатезисной полимеризации циклопентена. Однако со временем были предложены различные катализаторы, инициирующие высокий выход Z-изомера:  $\text{WCl}_6/\text{Et}_3\text{Al}/(\text{PhCOO})_2$  при  $-40^\circ\text{C}$  [91],  $\text{W}(=\text{CPh}_2)(\text{CO})_5$  при  $-40^\circ\text{C}$  [92],  $\text{WCl}_6(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_4\text{Si}$  при  $-30^\circ\text{C}$  [93–95], свежеприготовленный раствор  $\text{WCl}_6$ , предварительно облученный [96],  $\text{W}(=\text{CPh})\text{Br}(\text{CO})_4$  при  $-22^\circ\text{C}$  [97],  $\text{WCl}_6/\text{Ph}_4\text{Sn}$  при  $-20^\circ\text{C}$  [98, 99],  $\text{Ti}(=\text{CHCMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CP}_2$  при  $-40^\circ\text{C}$  [100] и др. Интересен тот факт, что на некоторых катализаторах можно, изменяя условия метатезиса, получать оба изомера. Так, при использовании системы  $\text{WF}_6\text{--Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  при низких молярных соотношениях  $\text{Al}/\text{W}$  ( $\leq 1$ ) получается полимер с 83 % Z-звеньев, тогда как при  $\text{Al}/\text{W} \geq 4$  – с 90 % E-звеньев [84]. Еще одним фактором, определяющим стереоизомерную направленность, является температура проведения метатезисной полимеризации. На каталитической системе  $\text{WCl}_6/\text{Et}_3\text{Al}$ /пероксид бензоила установлено, что с повышением температуры полимеризации от  $-40$  до  $-20^\circ\text{C}$  содержание Z-звеньев уменьшается с 99–100 % до 15–20 % [101]. Общая закономерность уменьшения содержания Z-двойных связей при повышении температуры отмечена для различных каталитических систем [102, 103]. Влияние природы катализатора на характер протекания метатезиса убедительно прослеживается и на примере метатезисной полимеризации циклопентена. С использованием каталитических систем  $\text{WCl}_6\text{--Et}_3\text{Al}$  и  $\text{WCl}_6\text{--Et}_2\text{AlCl}$  в отсутствие растворителя получен полигептенамер с 95 %-м содержанием E-звеньев [104], в присутствии  $\text{WOCl}_4\text{--EtAlCl}_2$  выход E-звеньев составляет 66 % [85], а использование вольфрам- ( $\text{W}(=\text{CH}-t\text{-Bu})(\text{O}-t\text{-Bu})_2(\text{NAr})$ ) или молибден- ( $\text{Mo}(=\text{CH}-t\text{-Bu})(\text{OC}(\text{CH}_3)_{3-n}(\text{CF}_3)_n)_2(\text{NAr})$  ( $n = 0\text{--}2$ )) карбениевых комплексов приводит к образованию полимеров с содержанием 50–80 % E-связей [105–107]. Z-полигептенамер был получен при инициировании комплексами  $\text{W}(=\text{CPh}_2)(\text{CO})_5$  (98 % Z) [108] и  $\text{WCl}_5\text{PhC}\equiv\text{CH}$  (или  $\text{W}(=\text{CPh})(\text{Cl}(\text{CO})_4)\text{O}_2$  (80 % Z) [97, 109].

Важнейшее направление в развитии рассматриваемой реакции – это метатезис с замыканием цикла, ставший эффективной стратегией в тонком органическом синтезе аналогов природных соединений. Одним из определяющих требований к используемым в данном случае катализаторам является их толерантность к различным функциональным группам. Наиболее отвечающим указанным требованиям оказались карбеновые комплексы Широка, например  $\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{NC}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{-iso-Pr}_2[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2])_2$  (1) и Граббса –  $\text{Ru}(=\text{CHCH}=\text{CPh}_2)\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2$  (2) или  $\text{Ru}(=\text{CHPh})\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2$  (3), где  $\text{Cy}$  – циклогексил.

Хотя для карбеновых комплексов (2) и (3) часто наблюдаются более низкие скорости метатезиса по срав-

нению со скоростями (1) [110], особенно в случае субстратов со стерическими объемными заместителями, большая доступность и меньшая чувствительность (2) и (3) к примесям приводят к тому, что в большинстве исследований для протекания RCM-процесса [139] используют именно комплексы (2) или (3). Так, RCM аллил- или бутенилсилокси производных диенов

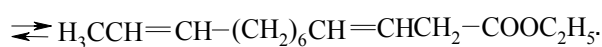
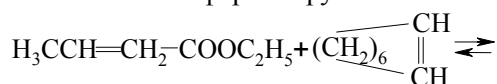


( $n = 1, 2$ ) происходит количественно в присутствии рутениевого катализатора (3), хотя для циклизации более пространственно затрудненных субстратов с винильными группами ( $n = 0$ ) эффективнее молибденовый комплекс (1).

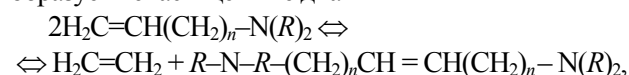
В присутствии катализатора (2) имеет место циклизация  $\alpha, \omega$ -диена  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COO}-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$  с образованием 16-членного лактона – олефинового предшественника экзальтолида – насыщенного лактона, являющегося ценным ингредиентом парфюмерной промышленности [111].

Эффективен рутениевый комплекс при синтезе функциональных производных эпитолена – биологически активного природного антиканцерогена [112, 113], а также при формировании бициклических систем так называемым тандемным способом [114].

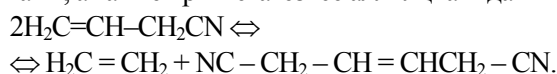
Кроме Mo- или Ru-содержащих комплексов нашли применение и комплексы других переходных металлов, например вольфрамсодержащий-бис-арилоксильный карбеновый комплекс [115]. Такие комплексы оказались активными в реакциях сометатезиса циклоолефинов (ЦО) с линейными олефинами. Так, в работе [116] достаточно полно рассмотрен сометатезис циклопентена, циклогексена, циклооктена, циклооктадиена и циклододекатриена с внутренними  $\alpha$ -олефинами в присутствии каталитических систем  $\text{WOCl}_4/\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$  и  $\text{WOCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2)_2$ , а в работе [117] исследован сометатезис ЦО с внутренними олефинами в присутствии  $\text{Mo}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Cl}_2(\text{WO})_2/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ . Вольфрамсодержащие катализаторы хорошо зарекомендовали себя при метатезисе и сометатезисе олефинов с функциональными группами [118, 119]. Сометатезис между ЦО и ненасыщенными сложными эфирами в присутствии гомогенной системы  $\text{WCl}_6\text{-Sn}(\text{CH}_3)_4$  приводит к образованию диолефинов с длинной цепью и конечной сложноэфирной группой:



Ненасыщенные вторичные и третичные амины в присутствии катализатора  $\text{W}(\text{CO})_3(\text{мезитилен})\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2\text{-O}_2$  образует ненасыщенные диамины

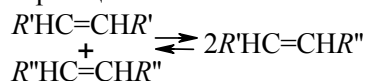


а каталитическая система  $\text{WCl}_6$ -тетраметилдисилациклобутан эффективна при метатезисе этилового эфира пентен-4-й кислоты и его сометатезисе с  $\alpha$ -олефинами, а также при метатезисе аллилцианида

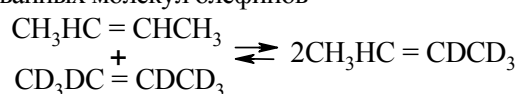


### Механизм реакции

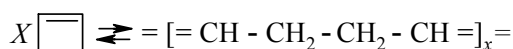
Спустя несколько лет после открытия каталитической реакции метатезиса авторы работы [19] доказали, что в реакции



происходит полный разрыв двойных связей координированных молекул олефинов

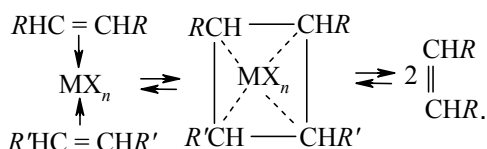


Параллельно и независимо развивались исследования по полимеризации ЦО – ROMP-процесс [139]. Этому событию суждено было стать важным звеном в эволюции выяснения механизма метатезиса. В начале 60-х годов прошлого столетия авторы работ [120, 121] сообщили о ROMP сильнонапряженного циклобутена на катализаторах циглеровского типа  $\text{TiCl}_4 - \text{Et}_3\text{Al}$  с получением полимера – химического аналога полибутиадена:

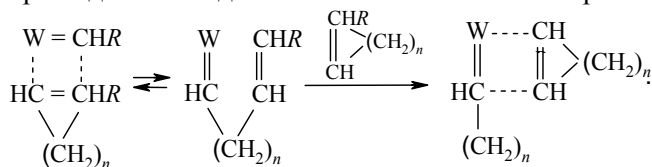


Считалось, что данная реакция протекает через разрыв  $\sigma$ -связи, однако уже спустя несколько лет появилось предположение, что полимеризация с раскрытием цикла представляет собой частный случай реакции метатезиса олефинов. В пользу этого свидетельствовал в первую очередь тот факт, что обе реакции инициировались одинаковыми катализаторами, а также установленное в работах [122, 123] протекание сометатезиса циклических и линейных олефинов. В дальнейшем протекание ROMP с разрывом двойных связей было экспериментально доказано G. Dall'Asta и соавт. [124, 125]. С этой целью использовали сополимеризацию ЦО с  $1\text{-}^{14}\text{C}$  – циклопентеном в присутствии каталитической системы  $\text{WOCl}_4\text{-(C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  – пероксид бензоила. Полученный сополимер подвергали озонированию и дальнейшему восстановительному расщеплению озонидов. В образовавшихся продуктах радиоактивность обнаруживали только в  $\text{C}_5$  - фракции диолов и отмечали отсутствие ее в  $\text{C}_8$  - фракции, что является прямым доказательством раскрытия цикла только при участии двойных связей.

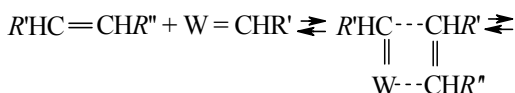
C. Bradshaw с сотрудниками [126] предположили, что метатезис проходит через промежуточное образование “квазициклобутанового” комплекса, возникающего при координации двух молекул олефина на переходном металле:



Эта схема была перенесена на процес полимеризации ЦО и предусматривала образование циклических полимеров через стадии образования димеров, тримеров и т. д. Однако в работах Б.А. Долгопоска и соавт. [127, 128] было показано, что уже на начальной стадии полимеризации различных ЦО образуется продукт с очень высокой молекулярной массой. Это явление носит общий характер, а количество олигомеров в начальной стадии небольшое. Полученные результаты внесли решающие коррективы в представления о механизме метатезиса. Стала очевидной несостоятельность приведенной выше схемы. В результате был сделан вывод о цепной природе процесса и выдвинуто предположение о карбеновых комплексах переходных металлов как активных центрах реакции метатезиса. Это в полной мере соответствовало представлениям авторов работы [129], которые полагали, что ЦО присоединяется к двойной связи С=М-катализатора:



Аналогичная схема была предложена и для линейных олефинов:

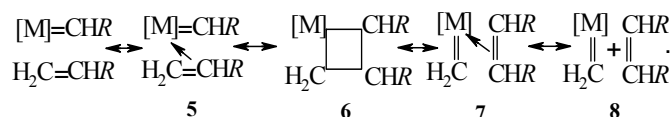
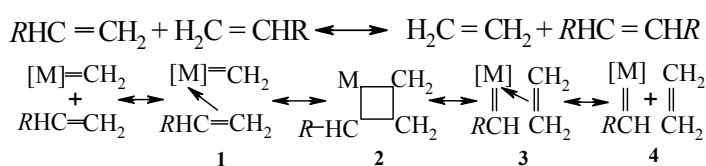
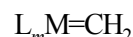


Хотя авторы формально описывали процесс, не обсуждая природу активных центров, однако в их следующих работах [130, 131] уже прямо говорится об активных центрах металлкарбенового типа. Свообразным инициатором исследований, связанных с механизмом метатезиса, явилось доказательство монокарбеновой природы активных центров метатезиса, приведенное в работах [127–129]. Авторы показали, что процесс ROMP инициируют карбеновые комплексы, возникающие при каталитическом разложении диазосоединений галогенидами вольфрама. Проведенные исследования привели к важному выводу о том, что более высокая избирательность действия карбена соответствует более устойчивому карбену, который, в свою очередь, генерируется из более устойчивого диазосоединения.

Взаимосвязь реакционной способности карбенов с их строением достаточно подробно освещена в монографии [100]. Не детализируя этот вопрос, отметим только, что стабилизация карбенов на металлах, катализирующих реакцию метатезиса, является наряду со

специфической координацией олефинов главным условием, определяющим возможность их использования для цепного процесса перераспределения двойных связей. Координация карбенов с переходными металлами может привести к очень стабильным состояниям, активным “горячим” состояниям с очень коротким временем “жизни” и некоторой условной промежуточной области, которая и является наиболее востребованной с практической точки зрения.

“Карбеновая” схема метатезиса была также подтверждена в ряде других работ [132–138]. На сегодняшний день общепринятым и многократно подтвержденным является именно металло-карбеновый механизм, а метатезис протекает через промежуточную стадию металло-циклобутана:



Как следует из приведенного механизма, процесс образования продуктов метатезиса состоит из последовательных равновесных актов:

- координации двойной связи молекулы  $\alpha$ -олефина на атоме металла первичного активного центра (1);
- преобразования  $\pi$ -комплекса в металлциклобутан (2);
- преобразования метилциклобутана с образованием  $\pi$ -комплекса при участии новообразованной двойной связи этилена (3);
- декоординации и образования вторичного активного центра (4);
- координации второй молекулы  $\alpha$ -олефина на атоме металла образовавшегося вторичного активного центра (5);
- формирования металлциклобутана (6);
- распада последнего с образованием  $\pi$ -комплекса при участии новообразованной двойной связи молекулы симметричного олефина (7);
- декоординации и образования первичного активного центра (8).

Из приведенного механизма следует, что реакция метатезиса характеризуется тремя основными стадиями: инициирование, рост и обрыв (передача) цепи. Ингибирование процесса метатезиса обусловлено переходом от более активных карбеновых комплексов  $\text{RCH} : \text{MX}_n$  к более стабильным  $(\text{ROCH} : \text{MX}_n, \text{RSCH} : \text{MX}_n, (\text{CH}_3)_3\text{SiCH} : \text{MX}_n, \text{Si} : \text{MX}_n)$ . Так, меньшая скорость метатезиса  $\alpha$ -олефинов по сравнению с такой же для

олефинов с внутренней двойной связью обусловлена замедлением реакции на стадии перехода от  $RCH : MX_n$  к  $CH_2 : MX_n$ , т. е. определяется невыгодностью перехода вторичного карбенового комплекса в первичный.

### Кинетика реакции

Опубликовано всего несколько работ, посвященных кинетическим исследованиям реакции метатезиса в жидкой фазе [7–9, 12, 14–17]. При этом сравнение каталитической активности экстраполируется на сравнение начальных скоростей.

В ранних работах для кинетических исследований жидкофазного метатезиса на твердых катализаторах без учета их дезактивации использованы традиционные кинетические модели, основанные на допущении однородности поверхности катализатора [7–9]. Так, авторы [9] исследовали кинетические закономерности метатезиса метилциклобутана (МЦБ) на катализаторе  $Re_2O_7/\gamma-Al_2O_3$  при 35 °С в установке статического типа с отводом этилена. Для обработки экспериментальных данных использовано кинетическое уравнение

$$W = K \cdot K_m^2 C_m^2 / (1 + K_m C_m)^2,$$

где  $W$  – скорость метатезиса, мл МЦБ/(г катализатора · мин);  $C_m^0$  – начальная концентрация МЦБ;  $C_m$  – текущая концентрация МЦБ,  $C_m = C_m^0 (1-X)$ ,  $X$  – степень превращения МЦБ;  $K_m$  – адсорбционный коэффициент скорости реакции, мл МЦБ/(г катализатора · мин).

Подобное уравнение, описывающее процессы, в которых лимитирующей стадией является взаимодействие двух адсорбированных молекул олефинов и отвечающее механизму Лэнгмюра–Хиншелвуда, было использовано в работе [7]. Однако, по мнению других исследователей [11], этот механизм, а также механизм Ридила–Или [8] неприемлемы для описания кинетики метатезиса олефинов на гетерогенных системах, поскольку не соблюдается допущение об однородности поверхности катализатора. Между тем сегодняшние взгляды на механизм реакции метатезиса не предполагают участия всей поверхности катализатора, так как метатезис протекает только на карбеновых центрах.

Изучению реакционной способности ряда линейных алкенов-1 (гексена-1, октена-1 и децена-1) в метатезисе на твердом катализаторе  $Re_2O_7/\gamma-Al_2O_3$  в микрокаталитическом проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора без учета его дезактивации посвящена работа [12]. Данные о зависимости конверсии  $\alpha$ -олефина ( $X$ ) от времени контакта ( $W/F$ ) авторы описали нелинейной регрессией с полуэмпирической функцией следующего вида:

$$X = A/B \cdot (1 - \exp(-B \cdot W/F)),$$

где  $A$  и  $B$  – эмпирически выбираемые параметры, моль/(кг · с);  $W$  – масса катализатора, кг;  $F$  – молярная скорость потока, моль/с.

Полученное уменьшение начальных скоростей реакции  $r_0$  с ростом длины углеродной цепи объяснено в

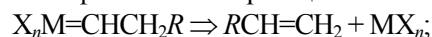
данной работе тем, что десорбция продукта является лимитирующей стадией данной реакции, т. е. скорость десорбции определяется длиной цепи.

Вместе с тем следует отметить, что описание кинетических закономерностей метатезиса без учета дезактивации катализатора не является адекватным, поскольку скорости катализируемой реакции и процесса дезактивации сравнимы. Поэтому исключить из рассмотрения процесс дезактивации нельзя.

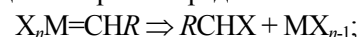
Дезактивация катализатора, сопровождающаяся потерей его активности и селективности, является чрезвычайно важной проблемой катализа в целом и гетерогенного в частности. Поскольку большинство промышленных процессов осуществлено на твердых катализаторах, то их кинетическое описание важно не столько с теоретической, сколько с практической точки зрения. Это очевидно, поскольку изменение активности катализатора по ходу реакции изменяет технологические режимы. В этом отношении метатезис не является исключением.

На сегодняшний день предложено несколько возможных механизмов дезактивации катализаторов метатезиса:

1) карбен-олефиновая изомеризация:



2) превращение карбена в радикал:



3) образование более стабильного и нереакционноспособного карбенового комплекса.

Считается, что для жидких катализаторов метатезиса дезактивация может быть связана с бимолекулярным взаимодействием алкилиденных интермедиатов, особенно метиленовых комплексов, и последующим восстановлением атома металла комплексообразователя [51].

Известно всего несколько работ, посвященных исследованию кинетики метатезиса  $\alpha$ -олефинов в жидкой фазе в проточном реакторе на твердом катализаторе с учетом его дезактивации [14–17]. Так, авторы [14] смоделировали кинетику метатезиса октена-1 на дезактивирующемся катализаторе  $Re_2O_7/Al_2O_3$  с его неподвижным слоем. При рассмотрении кинетики были использованы представления о приближении квазистационарности, предпосылка относительно однородности поверхности, а также то, что суммарное количество активных центров не зависит от концентрации реагентов. Уменьшение количества активных металлокарбенов авторы описали как функцию времени кинетическим уравнением первого порядка

$$\frac{dN}{dt} = K_d \cdot N,$$

которое при интегрировании для изотермических условий приобретает следующий вид:

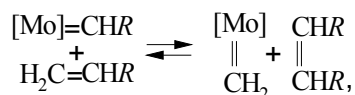
$$N_t = N_0 \exp(-k_d t),$$

где  $N_t$  – число активных центров в момент времени  $t$ , моль/кг катализатора;  $N_0$  – число активных центров

при  $t = 0$ , моль/кг катализатора;  $k_d$  – константа скорости дезактивации,  $\text{с}^{-1}$ .

Хотя авторы не приводят кинетических параметров для обратной реакции, не рассматривают вероятные механизмы дезактивации и не предлагают путей восстановления каталитической активности, из полученных ими данных следует, что отравление катализатора примесями не является доминирующей составляющей его дезактивации.

Изучали [15–17] кинетику метатезиса децена-1, октена-1 и гексена-1. Реакцию проводили в присутствии каталитической системы  $\text{MoCl}_5/\text{SiO}_2 - \text{Me}_4\text{Sn}$ . В каждой серии опытов сокатализатор  $\text{Me}_4\text{Sn}$  добавляли только с первой порцией  $\alpha$ -олефина, поскольку его последующее введение не влияет на скорость метатезиса [16]. Основной вывод этих работ – на кинетических кривых отсутствует индукционный период. Это свидетельствует о том, что скорость формирования активных центров выше скорости реакции метатезиса. Кроме того, при равных условиях скорость реакции прямо пропорциональна количеству катализатора, т. е. порядок реакции по катализатору равен единице. Первый порядок реакции метатезиса имеет место и по  $\alpha$ -олефину. Несмотря на то что в условиях экспериментов этилен постоянно выводится из зоны реакции, равновесная концентрация  $\alpha$ -олефинов не достигает 100 %, что обусловлено достижением термодинамического равновесия:



где  $R$  –  $n$ -октил,  $n$ -гексил,  $n$ -бутил.

Экспериментально определенные кинетические порядки по  $\alpha$ -олефину и катализатору, равные единице, отвечают термодинамическим порядкам (стехиометрическим коэффициентам) по данным реагентам в приведенной выше схеме.

С учетом отмеченного для реакции метатезиса предложено следующее дифференциальное уравнение:

$$r = dC_s/dt = k_1' C_\alpha n_{\text{а.ц.2}} - k_{-1}' C_s n_{\text{а.ц.1}},$$

где  $r$  – скорость реакции, моль/(л · с);  $C_s$  – концентрация симметричного олефина, моль/л;  $C_\alpha$  – концентрация  $\alpha$ -олефина, моль/л;  $n_{\text{а.ц.1}}$  и  $n_{\text{а.ц.2}}$  – количество первичных и вторичных активных центров соответственно, моль;  $k_1'$  и  $k_{-1}'$  – константы скорости прямой и обратной реакций соответственно,  $\text{с}^{-1}$  · моль $^{-1}$ .

Экспериментально установлено, что дезактивация катализатора прекращается с завершением реакции метатезиса. Блокирование активных центров катализатора примесями  $\alpha$ -олефинов не преобладает в механизме дезактивации, что подтверждается возможностью реактивации катализатора. Попытка провести дополнительную очистку  $\alpha$ -олефинов не увеличивает заметно скорость метатезиса. Это свидетельствует о том, что механизм дезактивации катализатора – внут-

ренний и связан с самой реакцией метатезиса. Дальнейшее исследование этого вопроса привело к выводу о том, что уменьшение числа активных центров катализатора хорошо описывается следующим уравнением:

$$n_{\text{а.ц.}} = n_0 \cdot e^{-k_d \cdot n_{\text{tot}}},$$

где  $n_0$  – исходное количество активных центров, пропорциональное количеству молибдена  $n_{\text{Mo}}$ , моль;  $k_d$  – константа дезактивации катализатора;  $n_{\text{tot}}$  – суммарное количество симметричного олефина, отнесенное к 1 моль атомов молибдена, моль/моль.

При отнесении скорости реакции к 1 моль атомов молибдена легко получить следующее дифференциальное кинетическое уравнение:

$$r = \frac{dC_s}{d_t n_{\text{Mo}}} = (k_1 C_\alpha - k_{-1} C_s) e^{-k_d \cdot n_{\text{tot}}},$$

где  $r$  – скорость метатезиса, моль симметричного олефина/(л · с · моль Мо).

С учетом условий материального баланса при постоянном объеме жидкой фазы,  $C_\alpha = C_\alpha^0 - 2 C_s$ , где  $C_\alpha^0$  – исходная концентрация  $\alpha$ -олефин. Тогда

$$r = \frac{dC_s}{d_t n_{\text{Mo}}} = \{(k_1 C_\alpha^0 - 2k_1 + k_{-1}) C_s\} e^{-k_d \cdot n_{\text{tot}}}.$$

Таким образом, кинетические исследования дают возможность более глубоко понять специфику реакции метатезиса, что может иметь решающее значение при его технологическом оформлении.

Авторы выражают искреннюю благодарность академику НАН Украины В.П. Кухарю за постоянный интерес к нашей работе.

1. Banks R.L., Bailey G.C. *Prod. Res. and Develop.*, 1964, **3** (3), 170.
2. Долгоплоск Б.А., Голенко Т.Г., Маковецкий К.Л. и др., *Докл. АН СССР*, 1974, **216** (4), 807.
3. Голенко Т.Г., Долгоплоск Б.А., Островская И.Я. и др., *Докл. АН СССР*, 1975, **220** (4), 863.
4. Dolgoplosk B.A., Makovetsky K.L., Golenko T.G. et al., *Eur. Polym. J.*, 1974, **10** (10), 901.
5. Grubs R.H., Burk P.L., Carr D.C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, **97** (11), 3265.
6. Kress J., Osborn J.A., Greene R.M.E. et al., *Ibid*, 1987, **109** (3), 899.
7. Крюков Ю.Б., Башкиров А.Н., Фридман Р.А. и др., *Нефтехимия*, 1974, **14** (6), 847.
8. Плетнева Э.В., Усов Ю.Н., Сиворцова Е.В., *Кинетика и катализ*, 1975, **3**, 347.
9. Стрельчик Б.С., Фридман Р.А., Финкельштейн Е.Ш. и др., *Изв. АН СССР, Серия хим.*, 1976, **3**, 579.
10. Стрельчик Б.С., *Дис. ... канд. хим. наук*, Москва, 1978.
11. Nakamura R., Ichikawa K., Echigoja E., *J. Chem. and Ind. Chem.*, 1978, **1**, 36.



12. Spronk R., Mol J. C., *Appl. Catal., A: General*, 1991, **70**, 295.
13. Uchida A., Mukai Y., Hamano Y. et al., *Prod. Res. and Develop.*, 1971, **10** (4), 372.
14. Spronk R., Dekker F.H.M., Mol. J. C., *Appl. Catal., A: General*, 1992, **83**, 213.
15. Bykov V.I., Belyaev B.A., Finkelshtein E. Sh., *NATO Advanced Study Institute (ASI) Novel Metathesis Chemistry Designing Well-Defined Initiator Systems For Specialty Chemical Synthesis, Tailored Polymers and Advanced Materials Application (Antalya 2002, Turkey)*, Abstracts, 66.
16. Беляев Б.А., *Дис... канд. хим. наук*, Москва, 2000.
17. Быков В.И., *Дис... д-ра хим. наук*, Москва, 2003.
18. Banks R.L., *Top. Curr. Chem.*, 1972, **25**: Catalysis, 9.
19. Calderon N., Chen H.Y., Scott K.W., *Tetrahedron Lett.*, 1967, **34**, 3327.
20. Schrock R.R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96** (21), 6796.
21. Nguyen S.B.T., Johnson L.K., Grubbs R.H., *Ibid.*, 1992, **114** (10), 3974.
22. Nguyen S.B.T., Grubbs R.H., Ziller J. V., *Ibid.*, 1993, **115** (21), 9858.
23. Nguyen S.B.T., Grubbs R.H., Ziller J. V., *Ibid.*, 1995, **117** (20), 5503.
24. Nguyen S.B.T., Grubbs R.H., *J. Organometal. Chem.*, 1995, **497** (1/2), 195.
25. Mohr B., Lynn D. M., Grubbs R.H., *Organometallics*, 1996, **15** (20), 4317.
26. Lynn D. M., Kanaoka S., Grubbs R.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1996, **118** (4), 784.
27. Schwab P., France M.B., Ziller J.W. et al., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1995, **34** (18), 2039.
28. Schwab P., Grubbs R.H., Ziller J.W., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1996, **118** (1), 100.
29. Фельдблом В.Ш., *Димеризация и диспропорционирование олефинов*, Москва, Химия, 1978.
30. Ряженцева М.А., Миначев Х.М., *Рений и его соединения в гетерогенном катализе*, Москва, Наука, 1983.
31. Быков В.И., Бутенко Т.А., Финкельштейн Е.Ш., *Ас. 1666177 СССР*, Опубл. 1991, Бюл. № 28.
32. Ivin K.J., Mol J.C., *Olefin metathesis and metathesis polymerization*, London, Acad. press, 1977.
33. Быков В.И., Бутенко Т.А., Финкельштейн Е.Ш. и др., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1988, **6**, 1580.
34. Першин А.Н., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б., *Кинетика и катализ*, 1988, **21**, 494.
35. Shelimov B.N., Elev I.V., Kazansky V.B., *J. Catal.*, 1987, **98** (2), 70.
36. Елев И.В., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б., *Кинетика и катализ*, 1987, **28**, 409.
37. Елев И.В., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б., *Там же*, 1987, **28**, 415.
38. Shelimov B.N., Elev I.V., Kazansky V.B., *J. Mol. Catal.*, 1988, **46**, 187.
39. Schneider V., Frolich P.K., *Ind. and Eng. Chem.*, 1931, **23** (12), 1405.
40. Basset J., Mutin R., Descotes G. et al., *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques*, 1975, **280** (19), 1181.
41. Беспалова Н. Б., *Дис. ... докт. хим. наук*, Москва, 2003.
42. Haines R.J., Leigh G.J., *Chem. Soc. Rev.*, 1975, **4**, 155.
43. Hughes W.B., *Organometal. Chem. Synth.*, 1972, **1**, 341.
44. Schrock R.R., Rockage S., *J. Mol. Catal.*, 1980, **8**, 73.
45. Kress J., Wesolek M., Osborn J., *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, 1981, 1039.
46. Kress J., Wesolek M., Osborn J., *Ibid.*, 1982, 514.
47. Alexander J.B., La D.S., Cefalo D.R. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 4041.
48. Schrock R.R., Murdzek J.S., Bazan G.C. et al., *Ibid.*, 1990, **112**, 3875.
49. Schrock R.R., DePue R.T., Feldman J. et al., *Organometallics*, 1990, **9**, 2262.
50. Grubbs R.H., Johnson L.K., Virgil S.C. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 5384.
51. Fox H.H., Schrock R.R., O'Dell R., *Organometallics*, 1994, **13** (2), 635.
52. Kroll W.R., Doyle G., *J. Chem. Soc.: Chem. Commun.*, 1971, **15**, 839.
53. Chauvin Y., Commerenc D., Cruypelinck D., *Makromol. Chem.*, 1976, **177** (9), 2637.
54. Katz T.J., Action N., *Tetrahedron Lett.*, 1976, **47**, 4251.
55. Katz T.J., Lee S.J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, **102** (1), 422.
56. Katz T.J., Lee S.J., Shippey M.A., *J. Mol. Catal.*, 1980, **8** (1-3), 219.
57. Колесников С.П., Митенина Т.П., Радзинский А.Я. и др., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1981, (10), 2303.
58. Warwel S., Siekermann V., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1983, **4** (6), 423.
59. Soum A., Fontanille M., Rudder H. et al., *Ibid.*, 1986, **7** (8), 525.
60. Doherty M., Siove A., Parlier A. et al., *Ibid.*, 1986, **6**, 33.
61. Leymet J., Siove A., Parlier A. et al., *Makromol. Chem.*, 1989, **190** (10), 2397.
62. Liaw D.Y., Lin C. L., *J. Polymer., Sci.: A. Polym. Chem.*, 1993, **31**, 3151.
63. Nguyen S.B.T., Johnson L.K., Grubbs R.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1992, **114** (10), 3974.
64. Nguyen S.B.T., Grubbs R.H., Ziller J. V., *Ibid.*, 1993, **115** (21), 9858.
65. Nguyen S.B.T., Grubbs R.H., Ziller J. V., *Ibid.*, 1995, **117** (20), 5503.
66. Nguyen S.B.T., Grubbs R.H., *J. Organometal. Chem. Synth.*, 1995, **497** (1/2), 195.

67. Mohr B., Lynn D.M., Grubbs R.H., *Organometallics*, 1996, **15** (20), 4317.
68. Lynn D.M., Kanaoka S., Grubbs R.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1996, **118** (4), 784.
69. Schwab P., France M.B., Ziller J.W. et al., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1995, **34** (18), 2039.
70. Schwab P., Grubbs R.H., Ziller J.W., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1996, **118** (1), 100.
71. Kapteij F., Mol. J. C., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. Soc.*, 1982, **78**, 2583.
72. Leconte M., Basset J. M., *J. Chem. Soc.*, 1979, **101** (24), 7296.
73. Basset J.M., Leconte M., *Fund. Res. Homog. Catal.*, 1979, **3**, 285.
74. Leconte M., Bilhou J.L., Reimann W. et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1978, **8**, 341.
75. Garnier F., Krausz P., *J. Mol. Catal.*, 1980, **8** (1–3), 91.
76. Kawai T., Goto H., Yamazaki Y. et al., *J. Mol. Catal.*, 1988, **46** (1–3), 157.
77. Fox H.H., Schrock R.R., O'Dell, *Organometallics*, 1994, **13** (2), 635.
78. Kawai T., Marioka N., Goke M. et al., *J. Mol. Catal.*, 1989, **49** (3), 261.
79. Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G., *Angew. Chem.*, 1964, **76**, 765.
80. Amass A.J., Zurimendi J.A., *J. Mol. Catal.*, 1980, **8** (1–3), 243.
81. Ceasescu E., *J. Mol. Catal.*, 1985, **28**, 351.
82. Hein P.R., *J. Polym. Chem. Ed.*, 1973, **11** (1), 163.
83. Haas F., Nutz K., Pampus G. et al., *Rubber Chem. and Technol.*, 1970, **43** (5), 1116.
84. Herrisson J.-L., *These. Univer. De Paris*, 1970, **1**, 54.
85. Gunther P., Haas F., Marwede G. et al., *Angew. makromol. Chem.*, 1970, **14**, 87.
86. Kormer V.A., Poletaeva I.A., Yuta T.L., *J. Polym. Sci: A-1*, 1972, **10** (1), 251.
87. Кормер В.А., Юфа Т.Л., Полетаева И.А. и др., *Докл. АН СССР*, 1969, **185** (4), 873.
88. Dall'Asta G., Motroni G., *Angew. makromol. Chem.*, 1971, **16/17**, 51.
89. Ходжемиров В.А., Евдокимова В.А., Чередниченко В.М., *Высокомолекулярные соединения*, 1972, **14** (10), 727.
90. Zuech E.A., Kittleman E.T., Kubicek D.H., *Makromol. Prepr.*, 1971, **2**, 1063.
91. Пакуро Н.И., Маковецкий К.Л., Гантмахер А.Р. и др., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1982, (3), 509.
92. Katz T.J., Lee V.J., Acton N., *Tetrahedron Lett.*, 1976, **47**, 4247.
93. Oreshkin I.A., Red'kina L.I., Kershenbaum I.L. et al., *Eur. Polymer*, 1977, **13** (6), 447.
94. Маковецкий К.Л., Редькина Л.И., Долгопосок Б.А., *Докл. АН СССР*, 1985, **284** (1), 170.
95. Яковлева М.К., Шейнкер А.П., Котин Е.Б. и др., *Высокомолекуляр. соединения*, 1977, **19** (8), 604.
96. Katz T.J., Ho T.H., Shin N.-Y. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1984, **106** (9), 2659.
97. Ceausescu E., *J. Mol. Catal.*, 1986, **36**, 163.
98. Ceausescu E., *Ibid.*, 1988, **46** (1/2), 423.
99. Grubbs R.H., Gilltom L., *NATO ASI series. Series C, Mathematical and physical sciences*, 1987, **215**, 343.
100. Долгопосок Б.А., Тинякова Е.И., *Металло-органический катализ в процессах полимеризации*, Москва, Наука, 1985, 536.
101. Herrisson J.-L., *These. Univ. De Paris*, 1970, **1**, 54.
102. Шейнкер А.П., Яковлева М.К., Бессонова Н.П. и др., *Докл. АН СССР*, 1979, **247**, 160.
103. Ofstead E.A., Calderon N., *Makromol. Chem.*, 1972, **154**, 21.
104. Маковецкий К.Л., Редькина Л.И., *Докл. АН СССР*, 1976, **231** (1), 143.
105. Kres J., *J. Mol. Catal.*, 1995, **102**, 7.
106. Dounis P., Feast W.J., Kenwright A.M., *Polymer*, 1995, **36** (4), 2787.
107. Porri L., Diversi P., Lucherini A. et al., *Makromol. Chem.*, 1995, **176**, 3121.
108. Katz T.J., Han C.-C., *Organometallics*, 1982, **1** (8), 1093.
109. Bailey G.C., *Catal. Revs.*, 1969, **3**, 37.
110. Dias E.L., Nguen S.T., Grubbs R.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1997, **119** (17), 3887.
111. Fuerstner A., Langemann K., *J. Org. Chem.*, 1996, **61** (12), 3942.
112. Nicolaou K.C., He Y., Vourloumis D. et al., *Angew. Chem.*, 1996, **108** (20), 2554.
113. Yang Z., He Y., Vourloumis D. et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36** (1/2), 166.
114. Zuercher W.J., Hashimoto M., Grubbs R.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1996, **118** (28), 6634.
115. Couturier J.-L., Paillet C., Leconte M. et al., *Angew. Chem.*, 1992, **104** (5), 622.
116. Herisson J.L., Chauvin Y., *Die Makromol. Chem.*, 1970, **141**, 161.
117. Katz T.L., McGinnis J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 1592.
118. Коршак Ю.В., Гленкопачев М.А., *Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева*, 1989, **34** (6), 665.
119. Bosma R.H.A., Van den Aardweg G.C.N., Mol. J.C., *J. Organometal Chem. Synth.*, 1983, **255**, 159.
120. Dall'Asta G., Mazzanti G., Natta G. et al., *Makromol. Chem.*, 1962, **56**, 224.
121. Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G. et al., *Ibid.*, 1963, **69**, 163.
122. Ray G.C., Crain D.L., *Fr. Pat.* 1511381 (Cl. C 07c), 26 Jan. 1968, U.S. Appl. 23 Feb. 1966, Chem. Abstr., 1969, **70**, 25, 281, 114580 p.
123. Zuech E.A., Hughes W.B., Kuviccek D.H. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92** (3), 528.
124. Dall'Asta G., Motroni G., *Eur. Polym. J.*, 1971, **79** (6), 707.

125. Dall' Asta G., Montroni G., Motta L., *J. Polym. Sci., A-1*, 1972, **10** (6), 1601.
126. Bradshaw C.P.C., Howman E.J., Turner L., *J. Cat.*, 1967, **7** (3), 269.
127. Долгоп্লоск Б.А., Маковецкий К.Л., Тинякова Е.И., *Докл. АН СССР*, 1972, **202** (4), 871.
128. Коршак Ю.В., Варданыян Л.М., Долгоп্লоск Б.А., *Там же*, **208** (5), 1138.
129. Herisson J. L., Chauvin Y., *Die Makromol. Chem.*, 1970, **141**, 161.
130. Soufflet J.P., Comereuc D., Chauvin Y., *Comp. Rend.*, 1973, **276**, Ser. C, 169.
131. Arlie J.-P., Chauvin Y., Commereuc D. et al., *Makromol. Chem.*, 1974, **175** (3), 861.
132. Casey C.P., Burkhardt T.L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96** (25), 7808.
133. Casey C.P., Tuinstra H.E., Saeman M.C., *Ibid.*, **98**, 608.
134. Katz T.L., McGinnis J., *Ibid.*, 1975, **97**, 1592.
135. Muetterties E.L., *Inorg. Chem.*, 1975, **14** (4), 951.
136. Levisalles J., Rudler H., Villemin D., *J. Org. Chem.*, 1975, **87**, 7.
137. Долгоп্লоск Б.А., Маковецкий К.Л., Тинякова Е.И. и др., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1976, (5), 1084.
138. Долгоп্লоск Б.А., Тинякова Е.И., Яковлев В.А., *Докл. АН СССР*, 1977, **232** (5), 1075.
139. В.И. Кашковский, А.А. Григорьев, *Каталіз и нефтехімія*, 2006, **14**, 1.

Поступила в редакцію 25.10.2005 г.

## Метатезис олефінів – каталізатори, механізм, кінетика

*В.І. Кашковський, А.О. Григор'єв*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52*

У статті узагальнено літературні напрацювання щодо рідких і твердих каталізаторів метатезису олефінів, наведено сучасний механізм і кінетичні підходи до однієї з найбільш цікавих хімічних реакцій.

## The olefins metathesis – catalysts, mechanism, kinetic

*V.I. Kashkovsky, A.A. Grigor'ev*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,  
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

In the article information available in literature on liquid and solid olefins metathesis catalysts has been generalized. A modern mechanism and kinetic approaches to one of the most interesting chemical reactions were given.