

УДК 541.128.34

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э. А. ГРИГОРЯН, Ф. С. ДЯЧКОВСКИЙ, И. Р. МУЛЛАГАЛИЕВ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАНА С КОМПЛЕКСНЫМИ
КАТАЛИЗАТОРАМИ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 25 IV 1975)

В литературе имеется много данных об активации предельных углеводородов в координационной сфере переходных металлов преимущественно VIII группы периодической системы элементов ⁽¹⁾. Эти катализаторы в основном являются гетерогенными, и активация углеводородов происходит в довольно жестких условиях (при 160–260° С и давлениях в несколько атмосфер). Активация предельных углеводородов при более низких температурах и давлениях была осуществлена в работах А. Е. Шилова и А. А. Штейнмана в присутствии гомогенных катализаторов на основе комплексов платины ⁽²⁾.

Мы исследовали активацию метана в присутствии катализаторов циглеровского типа. Для этой цели нами были выбраны следующие каталитические системы: $TiCl_3 + AlMe_2Cl$; $Cr_2TiCl_2 + AlMe_2Cl$ и $VCl_3 + AlMe_2Cl$. Взаимодействие дейтерометана с этими катализаторами изучалось в среде гептана в интервале температур 20–50° и при давлении метана 0,3–4,0 атм.

Опыты проводились следующим образом. В атмосфере аргона стеклянная ампула заполнялась раствором катализатора, замораживалась до температуры жидкого азота и откачивалась до 10^{-3} мм рт. ст., после чего в ампулу подавали рассчитанное количество CD_4 . Ампулу оттаивали и помещали в термостат, где осуществлялось термостатирование с точностью $\pm 0,05^\circ$ и интенсивное перемешивание реакционной смеси. Через определенное время ампулу опять замораживали до температуры жидкого азота, вскрывали и отбирали пробу на вакуумной установке из газовой фазы и проводили ее масс-спектральный анализ. Жидкая фаза реакционной смеси обезгаживалась и подвергалась гидролизу в вакуумной установке. Выделенные после гидролиза газы анализировались масс-спектрометрически.

Результаты анализа газовых смесей, полученных в присутствии различных катализаторов, приведены в табл. 1. Из данных таблицы видно, что в газовой фазе в результате взаимодействия CD_4 с каталитическими системами наблюдаются металлы с различным изотопным обогащением. Наибольшее относительное количество соответствует молекулам CH_2D_2 и CD_3H . Наряду с дейтерированными метанами наблюдается CH_4 . Образование легкого метана в газовой фазе, очевидно, связано с взаимодействием компонентов катализатора и частичным восстановлением переходного металла ⁽³⁾.

Известно, что взаимодействие производных переходного металла и алюминийорганических соединений приводит к образованию $Ti-CH_3$ -связи ⁽⁴⁾. Дальнейшие реакции метильных групп (внутримолекулярное и межмолекулярное диспропорционирование) могут обуславливать образование комплексов карбена с переходным металлом ⁽⁵⁾ по схеме:

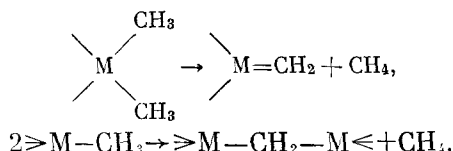
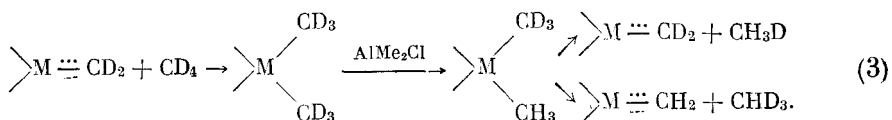
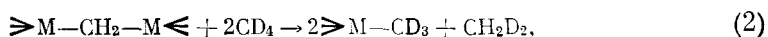
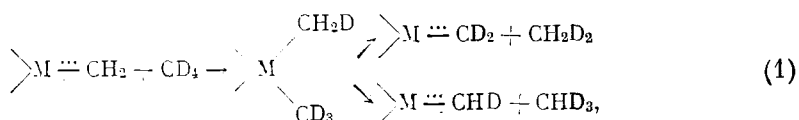


Таблица 1

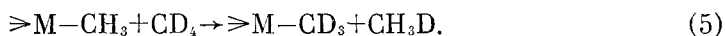
Результаты взаимодействия дейтерометана с различными каталитическими системами в среде гектана

Давление дейтерометана, атм	Температура, °C	Продукты $CD_nH_{4-n} \cdot 10^2/M$						
		реакции				гидролиз		
		CD_3H	CD_2H_2	CDH_3	CH_4	CD_3H	CD_2H_2	CDH_3
Система $TiCl_4 + AlMe_2Cl + CD_4$								
0,4	20	—	106	—	83	64	185	—
3,0	20	—	0,51	0,16	3,9	0,08	0,22	0,13
3,0	20	0,43	5,9	—	85	—	0,07	0,60
2,4	50	0,91	6,5	—	12,3	—	—	1,2
3,0	50	1,1	12,0	—	10	—	—	—
Система $Cr_2TiCl_2 + AlMe_2Cl + CD_4$								
3,0	20	0,04	1,4	—	5,5	0,64	—	—
3,0	20	0,34	—	0,76	2,3	—	—	0,96
3,0	20	0,5	4,8	—	1,7	—	0,28	0,18
4,0	50	—	4,7	—	135	—	—	85
Система $VCl_3 + AlMe_2Cl + CD_4$								
3,0	20	0,1	0,18	—	27,4	0,22	2,4	—
0,44	50	7,0	3,4	—	1,7	—	—	—
0,44	50	—	11	3,7	39,8	—	—	—
0,53	50	0,62	9,35	—	2,1	—	—	—
2,0	50	3,1	3,3	8,7	21,0	0,34	0,12	0,57

Образование газовых продуктов CH_2D_2 и CD_3H , по-видимому, связано с реакцией этих комплексов карбена с дейтерометаном. Эти реакции можно представить следующим образом:



В принципе возможны другие пути взаимодействия CD_4 с активной связью $\text{M}-\text{C}$, например:



Наличие этих стадий в реакции метана с комплексными катализаторами подтверждается не только результатами анализов продуктов реакции, но и данными, полученными при анализе газовой смеси после гидролиза каталитической системы. Действительно, при наличии в системе комплексов переходных металлов, содержащих фрагменты $\text{>M}=\text{CD}_2$, $\text{>M}=\text{CHD}$, $\text{>M}-\text{CD}_3$, $\text{>M}-\text{CH}_2\text{D}$ после гидролиза должны были образоваться моно-, ди- и тридейтеропродукты метана, что и наблюдается в эксперименте (см. табл. 1). Можно было думать, что такие продукты гид-

ролиза образуются только за счет множественного обмена в исходных реакциях (1), (2) и (3), но в этом случае должно было наблюдаться статистическое распределение дейтерометанов как в промежуточных соединениях, так и в продуктах гидролиза. Отсутствие четкого статистического распределения дейтеропроductов свидетельствует о сложном соотношении стадий протекания всех приведенных реакций.

Отметим, что количества CH_2D_2 , CHD_3 и CH_4 в продуктах реакции увеличиваются с продолжительностью опыта (см. рис. 1).

Из данных по гидролизу следует, что в каталитических системах в результате дейтерообмена образуются лишь небольшие количества дейтерозамещенных алкильных и алкиленовых производных переходных металлов. Можно думать, что эти количества соответствуют числу активных центров, на которых непосредственно происходит D—H-обмен. Число активных центров в этом случае не превышает сотые доли от общего количества переходного металла. По-видимому, с этим связана повышенная чувствительность каталитических систем к незначительным примесям, что затрудняет получение хорошо воспроизводимых результатов. Однако можно отметить, что в некоторых случаях, например, достаточно точно соблюдается баланс количества атомов водорода в продуктах реакции и дейтерия в продуктах гидролиза. Уменьшение количества атомов дейтерия в продуктах гидролиза по сравнению с рассчитанным, возможно, связано с их частичным переносом на молекулы растворителя — гептана.

Следует отметить, что холостые опыты, проведенные в отсутствие алкилалюминия, показывают, что обмен протекает только в присутствии комплекса. Дейтероводородный обмен на алкилалюминий без соединений переходных металлов идет в значительно меньшей степени: так, в однокровых условиях на AlMe_2Cl дейтеропроизводных образуется примерно на два порядка меньше, чем на комплексе.

Интересно отметить, что прибавление к системе $\text{TiCl}_4 + \text{AlMe}_2\text{Cl}$ небольших количеств пиридина ($\text{Py}/\text{Ti} = 1:4-1:1$) полностью подавляет дейтероводородный обмен. Очевидно, пиридин входит в координационную сферу переходного металла, препятствует координации метана и активации в нем C—H-связи. Свидетельством о вхождении в координационную сферу металла молекулы CD_4 может служить факт выделения некоторого количества CD_4 после гидролиза обезгаженной реакционной смеси.

Авторы выражают благодарность проф. А. Е. Шилову за постоянный интерес к работе и обсуждение результатов.

Отделение Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
14 IV 1975

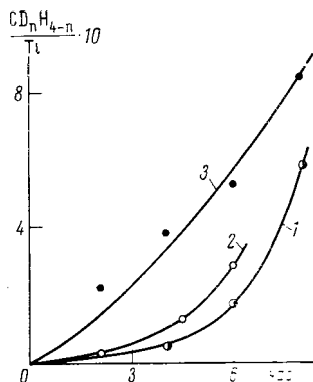


Рис. 1. Кинетика накопления CH_2D_2 (1), CHD_3 (2) и CH_4 (3) в системе $\text{TiCl}_4 + \text{AlMe}_2\text{Cl} + \text{CD}_4$. $[\text{TiCl}_4] = 5 \cdot 10^{-2}$ мол./л, $\text{Al}/\text{Ti} = 4$, $P_{\text{CD}_4} = 3$ атм, 20° .

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ч. Кембол, В сб.: Катализ. Вопросы избирательности и стереоспецифичности катализаторов, М., 1963, стр. 247.
- ² Н. Ф. Гольдшлегер, М. Б. Тябин и др., ЖФХ, т. 43, 2174 (1969).
- ³ Ф. С. Дьячковский, Н. Е. Хрущ, ЖОХ, т. 41, в. 8, 1779 (1971).
- ⁴ А. К. Зефирова, А. Е. Шилов, ДАН, т. 436, 599 (1961).