

У С П Е Х И Х И М И И

Т. Л

1981 г.

Вып. 1

УДК 547.222

ОРГАНИЧЕСКИЕ СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ CO_2

А. Л. Лапидус, Ян Юн Бин

Рассмотрены органические синтезы на основе двуокиси углерода. Наряду с синтезами органических соединений рассмотрены некоторые аспекты механизма координирования CO_2 комплексами переходных металлов. В обзор включены работы, опубликованные до 1977 г.

Библиография — 171 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	111
II. Некоторые аспекты механизма фиксации CO_2 комплексами переходных металлов	112
III. Реакции CO_2 с органическими соединениями	117
IV. Промышленные процессы с участием CO_2	132

I. ВВЕДЕНИЕ

Использование двуокиси углерода в качестве исходного сырья для органических синтезов является одной из наиболее важных проблем современной органической химии. В последнее время возрос интерес к химии двуокиси углерода, запасы которой в природе практически неисчерпаемы. Наиболее перспективными из природных источников получения двуокиси углерода являются уголь и карбонаты. Интерес к химии двуокиси углерода в значительной степени связан с последними достижениями металлокомплексного катализа, позволяющим активировать молекулу CO_2 . Имеющиеся в данной области успехи позволяют надеяться на успешное осуществление каталитического синтеза на основе CO_2 .

В последние годы наблюдается резкое увеличение количества CO_2 , выбрасываемого в атмосферу двигателями, промышленными предприятиями и электростанциями. Среднее увеличение содержания CO_2 в атмосфере Земли в результате сжигания горючих материалов составляет 0,2% в год, что весьма нежелательно с экологической точки зрения¹.

В связи с быстрым истощением запасов нефти и развитием углехимических производств синтез практически важных соединений на основе CO_2 также приобретает важное значение. На основе получаемой из угля двуокиси углерода могут быть синтезированы продукты, для производства которых сейчас в качестве сырья используется нефть; этим обусловлена своевременность разработки эффективных способов получения практически важных органических соединений путем синтезов на основе CO_2 .

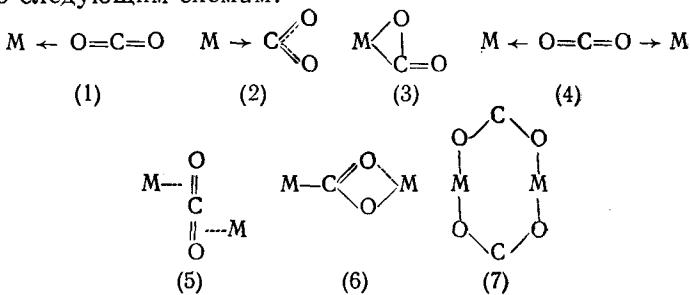
В настоящем обзоре рассмотрены основные литературные данные, опубликованные в 1971—1977 гг. и касающиеся синтезов органических соединений с участием CO_2 (электрохимические и фотохимические процессы в рассмотрение не включены).

II. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ МЕХАНИЗМА ФИКСАЦИИ CO_2 КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

1. Координация с комплексами переходных металлов

Двуокись углерода — высшая окисная форма углерода, обладающая значительно большей реакционной способностью по сравнению с азотом. Молекула CO_2 имеет линейную структуру с величиной ионизационного потенциала 13,7 эВ и сродством к электрону 3,8 эВ.

Связь CO_2 с металлом в комплексах может в принципе осуществляться по следующим схемам:



Видно, что CO_2 взаимодействует с металлом как электроноакцептор или сильный нуклеофильный реагент по атому углерода. Связь $M-O$ по схемам (1) и (4) менее вероятна; скорее всего связь осуществляется либо через атом углерода, с переходом на него электронов металла и образованием металлорганических соединений — производных металлокарбоновых кислот (схема (2)), либо по типу образования π-комплекса с участием двойной связи $C=O$ (схема (5), (6), (7)). В настоящее время нет данных однозначно подтверждающих ту или иную структуру. Некоторую информацию дают параметры ИК-спектров комплексов переходных металлов с CO_2 , которые приведены в табл. 1. За исключением комплекса $\text{Rh}_2(\text{CO}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, синтезированного путем окисления кислородом соединения $\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_3$, а также $\text{Cu}(\text{CO}_3)(\text{PPh}_3)_4$, все приведенные в табл. 1 комплексы получены путем непосредственного взаимодействия соединений металлов с CO_2 .

Присутствие CO_2 в полученном при пропускании CO_2 в раствор трифенилfosфинродийхлорида родиевом комплексе, содержащем одну молекулу CO_2 на два атома родия, подтверждается выделением углекислого газа при нагревании, восстановлением LiAlH_4 с образованием метанола и количественным замещением CO_2 окисью углерода^{17, 18}. Для обнаружения металл-углеродной связи в этом комплексе используют реакцию алкилирования. Если в комплексе присутствует только связь металл — кислород, то алкилирование должно привести к образованию эфира угольной кислоты. Если же комплекс построен так, что он содержит фрагмент CO_2 , связанный с металлом по атому углерода, то при алкилировании можно ожидать образования производного алкилкарбоновой кислоты. Оказалось, что при действии иодистого метила на родиевый комплекс происходит образование метилацетата. Эти данные хорошо согласуются со структурой (6), содержащей фрагмент $\text{Rh}-\text{COO}-\text{Rh}$.

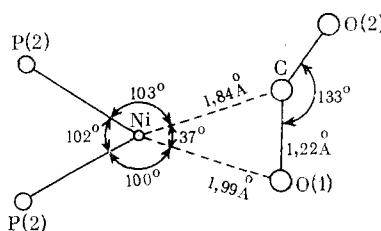
Чистая газообразная двуокись углерода дает в ИК-спектре две характеристические полосы поглощения в области 2349 и 667 cm^{-1} . Появление трех новых полос поглощения в спектре комплекса $\text{Rh}_2(\text{CO}_2)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3$ в области 1498, 1368 и 813 cm^{-1} трактуется как результат координирования CO_2 с центральным атомом металла и одно-

ТАБЛИЦА 1
Параметры ИК-спектров комплексов переходных металлов с CO₂

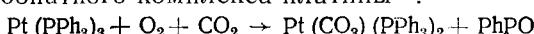
Комплекс	ν_{CO_2} , см^{-1}	Ссылки
Rh ₂ (CO ₂)(CO) ₂ (PPh ₃) ₃	1498, 1368, 813	2, 3
Rh ₂ Cl ₂ (CO ₂)(PPh ₃) ₅	1630	4, 5
Rh ₂ (CO ₂) ₂ (CO) ₂ (PPh ₃) ₃ C ₆ H ₅	1600, 1355, 800	3
Rh(OH)(CO ₂)(CO)(PPh ₃) ₂	1602, 1351, 821	6
RuH(OMe)(CO ₂)(PPh ₃) ₃	—	5, 7
Co(CO ₂)(PPh ₃) ₃	—	8
Ni ₂ (CO ₂)(PPh ₃) ₄	1735	9
Ni(CO ₂)(PPh ₃) ₂	1740, 1698, 1150	10
Pt(CO ₂)(PPh ₃) ₂	1640, 1570, 1320	4
C ₆ H ₅ AgCO ₂ Ag	1496, 1326, 828	11
Cu(II)-ephedrine-CO ₂	2350, 2380	12
Cu(OOCMe)(CO ₂)(PPh ₃) ₂	2620, 1600, 1302	13
Cu(OOCMe)(CO ₂)(PPh ₃) ₂	821, 1610, 1420, 1380, 830, 650	14
Ir(OH)(CO ₂)(CO)(PPh ₃) ₂	1636, 1410, 815	6
Mo(CO ₂) ₂ (PM ₂ Ph) ₄	1760, 1510, 1335	15
Cu ₂ (CO ₂)(PPh ₃) ₄	1475, 1330, 835	16

временного образования изогнутой конфигурации молекулы CO₂ типа (2) и (3). Такой комплекс получен также взаимодействием Rh₂(CO)₄··(PPh₃)₄ с ¹⁸O₂². Полиядерный комплекс, содержащий CO₂, дает одну полосу поглощения в области 1735 см^{-1} , соответствующую группе CO₂. Эта группа способна координироваться с двумя атомами Ni с образованием π-связи по типу (5)⁹. Однако родиевому полиядерному комплексу с CO₂, который имеет характеристическую полосу поглощения в области 1630 см^{-1} , приписывают структуру (6); при взаимодействии с иодистым метилом он дает метилацетат⁴.

Рентгеноструктурный анализ комплекса Ni(CO₂)(PPh₃)₂ подтвердил плоскую структуру соответствующую типу связи (3) с изогнутой конфигурацией CO₂, координированной с атомом Ni¹⁰.

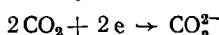


Эти данные об образовании и свойствах комплексов переходных металлов, содержащих CO₂, открывают пути для поиска новых синтетических и катализитических реакций. О наличии в комплексах CO₂ в качестве лиганда можно судить по выделению CO₂ при нагревании комплексов или при обработке их кислотами, а также по вытеснению CO₂ окисью углерода. В работе⁴ из Pt(PPh₃)₃ и CO₂ получен комплекс Pt(CO₂)(PPh₃)₂. В присутствии кислорода эта реакция протекает с образованием карбонатного комплекса платины¹⁹:

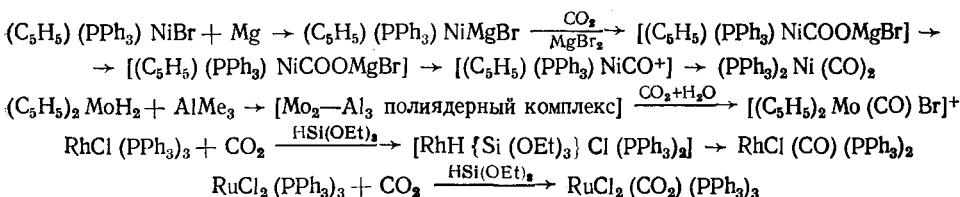


Впоследствии¹⁹ такой карбонатный комплекс платины был получен путем взаимодействия заранее синтезированного PtO₂(PPh₃)₂ с CO₂; в этом случае идет внедрение молекулы CO₂ по связи металл — кисло-

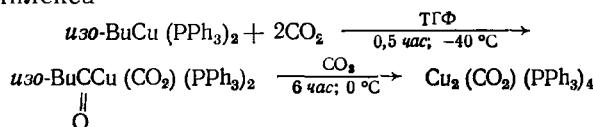
род. Авторы работы²⁰ осуществили фиксацию CO_2 в комплексе $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{dpe})_2$ (где dpe = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPPh}_2$) при комнатной температуре под действием УФ-излучения с образованием молибденового комплекса *цикло*- $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2$ в среде кипящего толуола. Авторы объясняют образование карбонильного комплекса молибдена разрывом одной связи C—O с одновременным окислением дифенилэтана. Комплекс $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMMe}_2\text{Ph})_2$ неустойчив и при попытке перекристаллизации в ТГФ легко превращается в двухъядерный комплекс $(\text{PMMe}_2\text{Ph})_3(\text{CO}) \cdot \text{Mo}(\text{CO}_2)_2\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMMe}_2\text{Ph})_3$. Предполагают¹⁵, что в этом случае происходит восстановление CO_2 в CO_3^{2-} по схеме.



Описаны аналогичные реакции получения карбонильных комплексов из CO_2 и комплексов переходного металла^{20–23}. Из них можно выделить следующие четыре наиболее характерных типа реакций:



В литературе описан и противоположный случай — взаимодействие CO_2 с трифенилфосфиновым комплексом меди с образованием ее карбонатного комплекса¹⁶

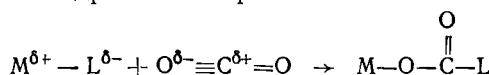


Реакция протекает через стадию образования ацильного комплекса, который при длительном пропускании через его раствор двуокиси углерода превращается в кристаллический карбонатный комплекс меди. При взаимодействии такого комплекса с растворами соляной или серной кислот наблюдается выделение CO_2 в мольном отношении 1 : 2 по отношению к меди.

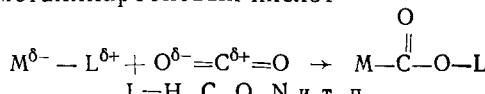
2. Реакции внедрения CO_2

Для осуществления синтезов различных органических соединений необходимо, чтобы активированная двуокись углерода при координации с комплексами переходных металлов образовала новый субстрат путем внедрения по связям M—H, M—C, M—O или M—N. Такое внедрение можно рассматривать как нуклеофильную атаку на атом углерода в молекуле CO_2 , протекающую по двум возможным направлениям:

- 1) нормальное внедрение с образованием связи M—O и формиата



- 2) аномальное внедрение с образованием соединений с металл-углеродной связью — металлокарбоновых кислот

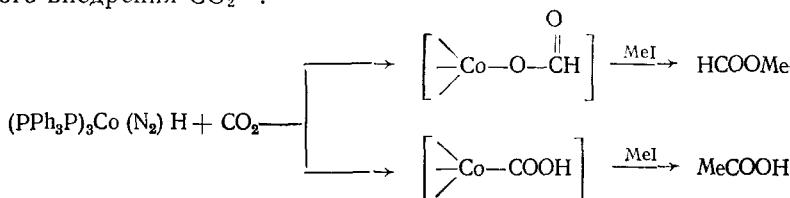


Аномальное внедрение CO_2 по связи M—L встречается весьма редко.

Реакции внедрения по связям $M-H$ и $M-C$ подробно рассмотрены в обзоре¹⁷, поэтому мы коснемся их весьма кратко.

а) Внедрение CO_2 по связи $M-H$.

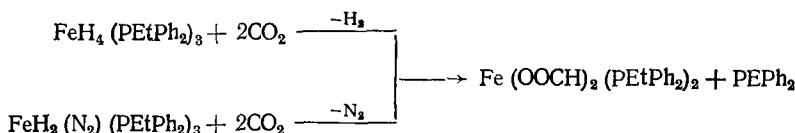
Реакция CO_2 с гидридным азотным комплексом кобальта и последующее метилирование продуктов реакции иодистым метилом приводит как к метилформиату — продукту нормального внедрения CO_2 по связи $M-H^{24, 25}$, так и к уксусной кислоте и метилацетату — продуктам аномального внедрения CO_2^{18} :



Реакция протекает через стадию образования формиатного комплекса кобальта, который образуется также при взаимодействии CO_2 с $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$.

Гидридные комплексы рутения и родия²⁶⁻²⁸ при взаимодействии с CO₂ при комнатной температуре дают формиатный комплекс с одним гидридным атомом, в отличие от формиатного комплекса, образующегося при пиролизе или при взаимодействии с PPh₃, N₂, H₂, CO, CS₂, НHal и RHal и легко отщепляющего CO₂.

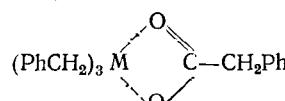
Гидридные комплексы железа в кристаллическом состоянии или в растворе легко вступают во взаимодействие с CO_2 под действием света с образованием бис-муравьинокислого комплекса железа²⁹:



В отличие от реакции внедрения CO_2 по связи Ru—H эта реакция протекает необратимо; при взаимодействии полученного комплекса с иодистым метилом образуется этилформиат.

б) Внедрение CO_2 по связи $M-C$

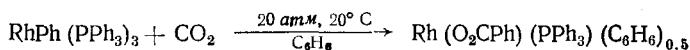
Путем внедрения CO_2 по связи $M-C$ могут быть получены различные функциональные органические соединения. Известно, что металлогорганические комплексы общей формулы $M(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (где $M=\text{Ti}$ или Zn) в растворе хорошо поглощают CO_2 в мольном отношении 1:2, при последующем гидролизе полученного субстрата образуются фенилуксусная кислота и трифенилкарбинол³⁰, что свидетельствует о нормальном пути внедрения CO_2 по связи $M-C$ с образованием комплекса циклической структуры.



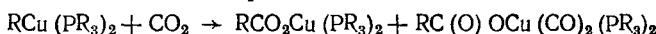
Аналогично при взаимодействии диметилтитаноцена с CO_2 образуется устойчивый ацетат титаноцена, при реакции которого с метанолом получается метилацетат³¹. Образование упомянутой металлоциклической структуры подтверждено спектроскопически³².

Реакция CO_2 с металлорганическим соединением кобальта, содержащим этильную группу, протекает по обоим направлениям с образованием в качестве продуктов внедрения пропионата кобальта (нормальное внедрение) и эфира металкарбоновой кислоты (аномальное внедрение)^{18, 33}. Карбоксилатный комплекс кобальта образуется при действии пропионовой кислоты на комплекс $\text{LCO}(\text{CO}_3)\text{COOEt}$. При обработке карбонатного комплекса иодистым метилом образуется метиловый эфир пропионовой кислоты и небольшое количество метилового эфира муравьиной кислоты¹⁸.

Промежуточный комплекс, содержащий COOEt -группу ($\nu_{\text{CO}} = 1713 \text{ см}^{-1}$), образуется из комплексов иридия³⁴, кобальта³⁵, рутения и осмия в присутствии спирта и окиси углерода³⁶. По нормальному пути протекает и внедрение CO_2 по связи $\text{Rh}-\text{C}$ в фенилродиевый комплекс³⁷:



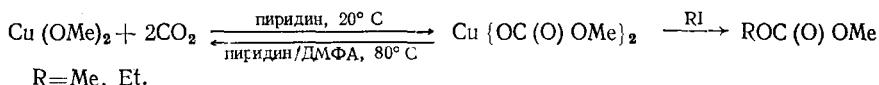
Трифенилfosфиналкилмедный комплекс легко вступает во взаимодействие с CO_2 при комнатной температуре по аномальному пути внедрения (по связи $\text{Cu}-\text{C}$) с образованием неустойчивых комплексов металкарбоновой кислоты и карбоната меди^{13, 14, 38}:



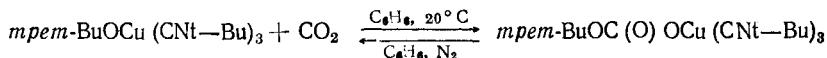
Исходный алкильный комплекс Cu применяется в качестве катализатора в реакции синтеза алкилнитрокарбоновой кислоты из CO_2 и нитроалкана³⁸. По нормальному пути внедрения CO_2 по связи $\text{Cu}-\text{C}$ идет реакция с цианометильным комплексом меди с образованием цианоуксусно-кислого комплекса меди³⁹, который может быть использован для синтеза карбоновых кислот из ацетиленовых углеводородов при атмосферном давлении⁴⁰. Имеются сведения о внедрении двуокиси углерода по связям бензил—титан или бензил—цирконий⁴¹, метил—титан^{7, 42} и $\text{Pd}-\text{C}$ ⁴³.

в) Внедрение CO_2 по связи M—O

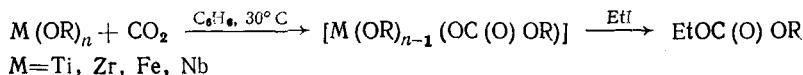
Аллоксиды и гидроксиды переходных металлов вступают во взаимодействие с CO_2 путем внедрения по связи M—O (нормальное внедрение). Алкоголят меди при комнатной температуре вступает во взаимодействие CO_2 с образованием ацетата меди, а затем под действием иодистого алкила образуется диалкилкарбонат⁴⁴:



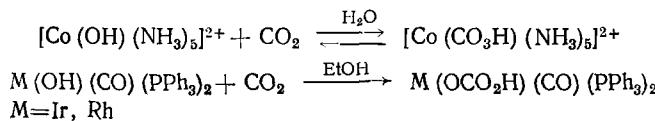
Наличие в ИК-спектре полосы поглощения в области 1665 и 1305 см^{-1} (ацетатного комплекса меди) и образование несимметричного диалкилкарбоната при взаимодействии с RI подтверждает нормальный путь внедрения CO_2 по связи Cu—O⁴⁴. В растворе бензола аналогичные соединения меди с CO_2 образуют алкилкарбонатный комплекс⁴⁵:



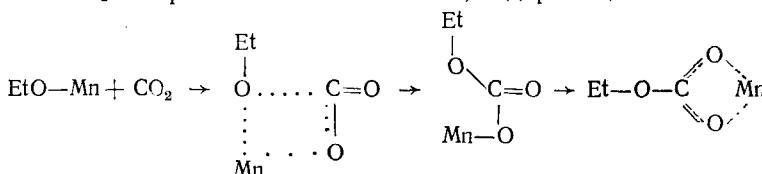
Нормальный путь внедрения CO_2 по связи M—C наблюдается также для Ti(OBu)_4 , Zr(OBu)_4 , Fe(OEt)_3 , Nb(OEt)_3 и Zr(OEt)_4 ⁴⁶. Все эти реакции протекают по схеме:



По аналогичной схеме внедрения CO₂ по связи M—O протекает реакция с другими соединениями Zn⁴⁷, Hg⁴⁸ и Sn^{49, 50}. Гидроксильный комплекс кобальта и других переходных металлов также характеризуется внедрением CO₂ по связи M—O с образованием карбонатных комплексов^{51, 52}:

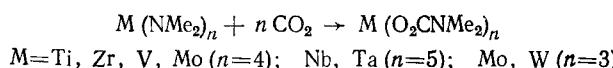


Реакция с гидроксильным комплексом кобальта идет в водной среде, а реакции с гидроксильными комплексами Ir и Rh — в спирте. Аллоксимиранец в присутствии спирта под вакуумом в паровой фазе взаимодействует с CO₂ с образованием комплекса, содержащего связь Mn—O⁵³:

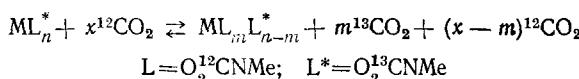


г) Внедрение CO₂ по связи M—N

Реакции внедрения CO₂ по связи M—N протекают также по нормальному пути по схеме^{54–60}



Радикал $\text{C}=\text{O}$, входящий в состав карбаматного комплекса металла, легко обменивается на ¹³CO₂, образуя меченое соединение, фиксируемое методом ЯМР⁵⁸:



Энергия активации обмена для Zr-комплекса составляет 44 (± 8) кДж/моль, а для комплекса W — около 96 кДж/моль. При восстановлении натрием бис-салицилальдегидэтilenдиаминового комплекса Со образуется смешанный NaCo¹⁺-комплекс, легко вступающий во взаимодействие с CO₂ с образованием Co—C(O)—ONa⁶¹. Использование последнего в качестве катализатора может открыть новые возможности для синтеза различных функциональных соединений. Амидные соединения алюминия⁶², бора⁶³, кремния⁶⁴, германия⁶, олова^{65, 68}, фосфора⁶⁵, мышьяка⁶⁷, и цинка⁶⁹ также вступают во взаимодействие с CO₂, образуя карбамидные комплексы (по нормальному пути внедрения).

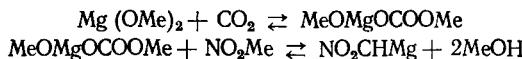
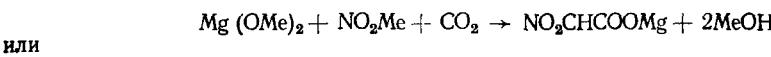
III. РЕАКЦИИ CO₂ С ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

1. Присоединение CO₂ к карбанионам

Известно, что при действии CO₂ на магнийорганические соединения образуются карбоновые кислоты⁷⁰:

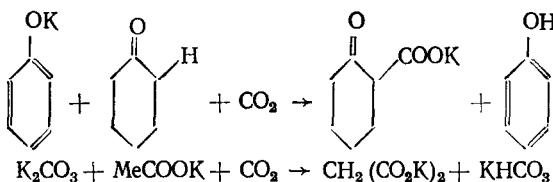


Однако реакция CO₂ с диметоксимагнием протекает с образованием метанола⁷³:



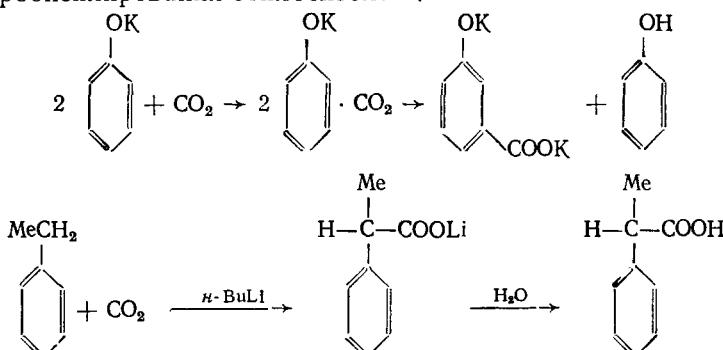
Этилен и пропилен вступают во взаимодействие с CO_2 в присутствии $EtMgBr^{71}$ и $Sn(OCH_2CH_2NMe_2)_2$ с образованием соответственно этилен- и пропиленкарбонатов с количественными выходами при $100^\circ C$ и давлении CO_2 , равным 5—9 атм.

Иначе — путем замещения подвижных атомов водорода в молекуле — протекает реакция карбоксилирования циклогексанона⁷⁴ и соли уксусной кислоты⁷⁵:



В табл. 2 приведены данные по карбоксилированию в присутствии карбоната калия и тетрагидрофурана (ТГФ)⁷⁶ различных органических соединений с подвижным атомом водорода в α -положении. Как видно из приведенных данных, выходы продуктов реакции в единицу времени зависят от основности исходного реагента.

Прототипом приведенных выше реакций является реакция Кольбе—Шмидта, протекающая вследствие передачи π -электрона от ароматического ядра к CO_2 ⁷⁷ и нашедшая промышленное применение, а также реакция карбоксилирования этилбензола⁷⁸:



Эти реакции можно рассматривать как нуклеофильное взаимодействие карбаниона, для которого характерна зависимость между реакционноспособностью и электроотрицательностью исходных реагентов.

По данным Полинга¹, алкилпроизводные металлов (R_xM) с электроотрицательностью $< 1,5$ взаимодействуют с двуокисью углерода, а при электроотрицательности $> 1,5$ не вступают с ней во взаимодействие. Так, триалкиалюминий (электроотрицательность алюминия 1,5) легко взаимодействует с CO_2 , а диалкилцинк (электроотрицательность цинка 1,6) не реагирует с CO_2 при комнатной температуре и атмосферном давлении^{79, 80}. Лишь введение в реакционную среду третичных аминов типа метилимидазола или пиридина приводит к повышению реакционной способности исходного реагента⁸¹:

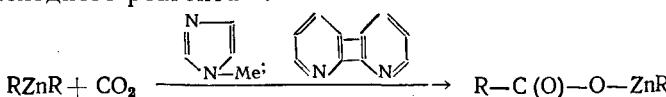
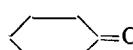
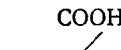
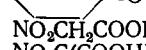
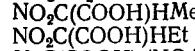
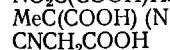
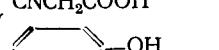
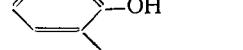
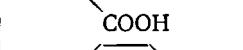
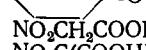
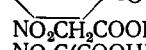
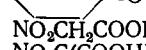
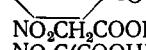
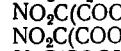
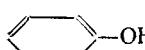
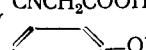
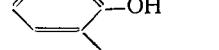
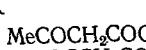
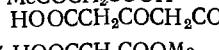
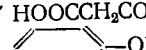
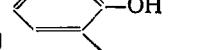
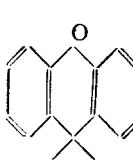
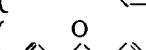
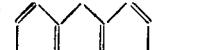
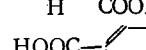
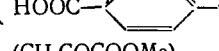
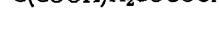
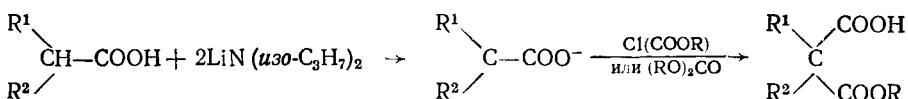


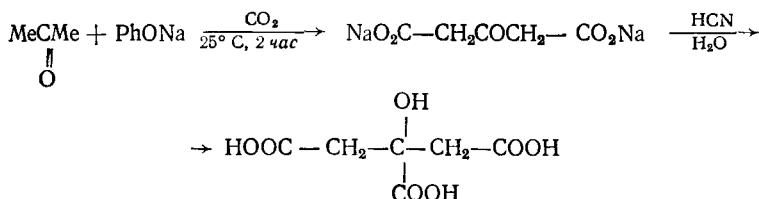
ТАБЛИЦА 2
Карбоксилирование органических соединений в присутствии K₂CO₃⁷⁶

Исходный реагент	pK _a	t, °C	pCO ₂ , атм	τ, час	Продукты реакции	Выход, %
	<15	комн.	1	2	      	40
MeNO ₂	11	комн.	1	2		25
EtNO ₂	9	комн.	1	2		15
PrNO ₂	—	комн.	1	2		10
MeC(NO ₂)HMe	9	комн.	1	2		0
MeCN	25	70	2	45		1
	—	70	2	—	 	0,3
MeCOMe	20	комн.	1	11	 	7
MeCOOMe	24	70	2	72	 	10
	29	95	1	4	 	10
MeCOCOOMe	0	—	1	1	 	33
					 	15

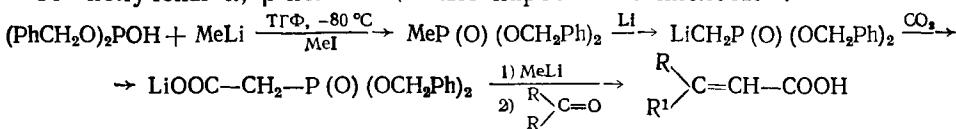
По карбанионному механизму протекает реакция получения кислот изо-строения, представляющих собой производные малоновой кислоты (выход 46—80%)⁸²:



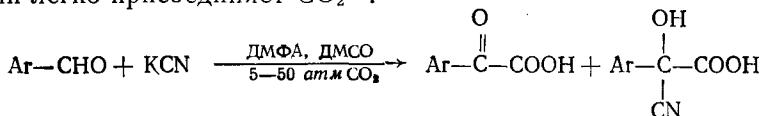
Из ацетона и CO₂ в растворе диглима получена лимонная кислота⁸³:



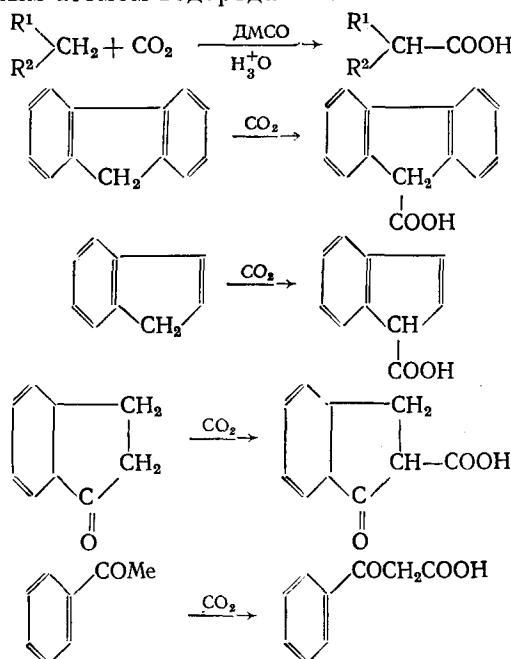
Бутадиен вступает во взаимодействие с CO_2 в растворе фенолята натрия и ДМФА при 50° с образованием муконовой кислоты (выход 81%)⁸⁴. По аналогии с реакцией винилкарбоксилирования Виттига — Хорнера из дифенилфосфата и CO_2 в присутствии CH_3Li и MeI при -80° получены α , β -ненасыщенные карбоновые кислоты⁸⁵:



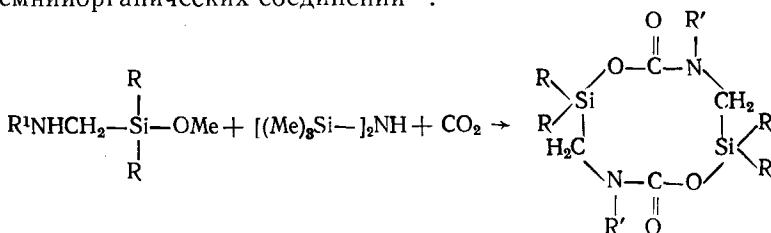
При взаимодействии альдегида с цианистым калием в ДМФА или диметилсульфоксиде (ДМСО) образуется карбанион $\text{R}(\text{CN})(\text{OH})\text{C}^-$, который легко присоединяет CO_2 ⁸⁶:



Показана возможность синтеза карбоновых кислот и их производных с выходами 30—80% путем карбоксилирования кетона и углеводородов с подвижным атомом водорода^{86, 87}:

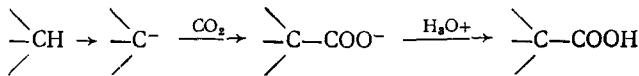


По карбанионному механизму протекает реакция карбоксилирования кремнийорганических соединений⁸⁸:



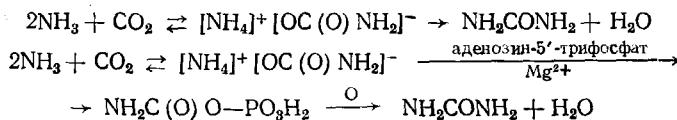
$\text{R} = \text{Me; MeO; R}' = \text{H, CH}_2=\text{CHCH}_2^-, \text{Me}_2\text{CH}-\text{CH}_2^-, \kappa\text{-Bu}$

В рассмотренные выше реакции вступают органические соединения, характеризующиеся слабой кислотностью и склонные к металлизации с последующим образованием карбаниона; нуклеофильная атака этого карбаниона по CO₂ приводит к образованию карбоновых кислот или их производных по схеме:



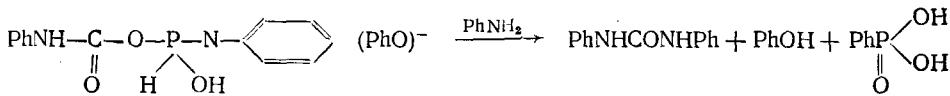
2. Реакции CO₂ с азотсодержащими соединениями

Важное в практическом отношении соединение — карбамид получается взаимодействием двуокиси углерода с аммиаком при 200—300° под давлением^{99—91}:



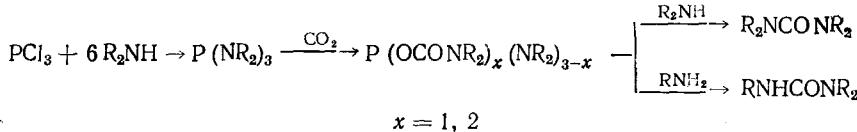
Отметим, что в живом организме протекает непрерывный биосинтез мочевины, благодаря чему происходит фиксация вредного для организма аммиака.

В⁹² впервые осуществлен синтез производных мочевины из амина и CO₂ при атмосферном давлении с количественным выходом. При пропускании CO₂ в раствор (PhO)₂POH и PhNH₂ в пиридине в течение четырех часов (40°) образовалась N,N'-дифенилмочевина с выходом 85%, а в среде ТГФ — с выходом до 93%:



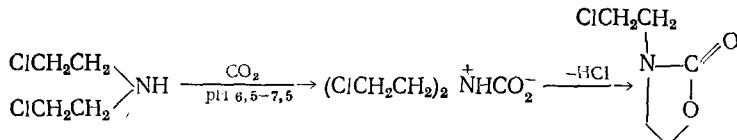
В случае замены в этой реакции двуокиси углерода на сероуглерод образуется PhNHCSNHPH (выход 100%). Эти реакции могут быть использованы для получения полимочевины или политиомочевины⁹³.

Первичные или вторичные амины вступают во взаимодействие с CO₂, в присутствии PCl₃ и пиридина при 60° с образованием симметричных дизамещенных мочевин⁹⁴:



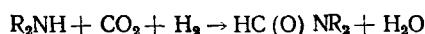
В аналогичных условиях ароматические амины с CO₂ в присутствии PhOPCl₅ в среде C₅H₅N образуют полимочевины⁹⁵.

Из CO₂ и 2,2'-дихлордиэтиламина в присутствии 0,6 моля бикарбоната натрия при 31° получен 3-(2-хлорэтил)-2-оксазолидинон^{96, 97}:

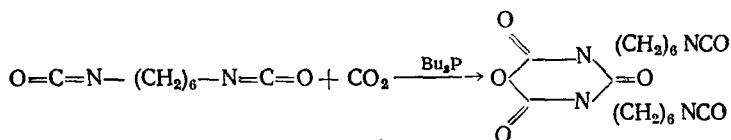


Диалкилзамещенные формальдегиды получены из первичных и вторичных аминов, CO₂ и H₂ при давлении до 30 atm в присутствии фосфи-

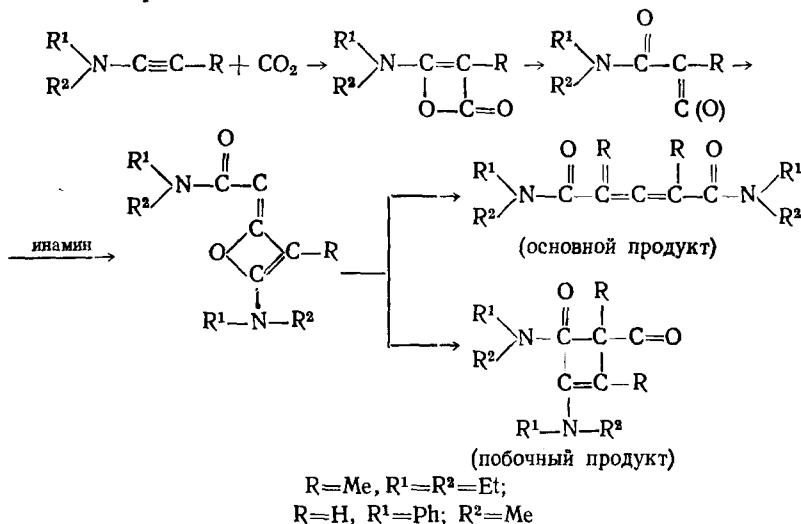
новых комплексов рутения типа $(\text{PPh}_3)_4\text{RuH}_2$, $(\text{PPh}_3)_4\text{RuCl}_2$, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{PPh}_2 - \text{RuCl}_3 - \text{EtAl}$ или $(\text{PhO})_3\text{P} - \text{RuCl}_3 - \text{EtAl}$ при 130° (выход 60%)⁹⁸. Реакция может идти катализически в присутствии комплексов Co, Rh, Ir, Pd, Pt и Cu в аналогичных условиях⁹⁸:



Дизоцианаты в присутствии Bu_3P вступают во взаимодействие с CO_2 , образуя оксадиазиноевые соединения⁹⁹:

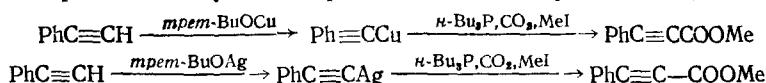


Ненасыщенные соединения с высокой электронной плотностью типа инамина легко вступают во взаимодействие с CO_2 при 20° , образуя аллендиамидные производные с выходом 100%¹⁰⁰:



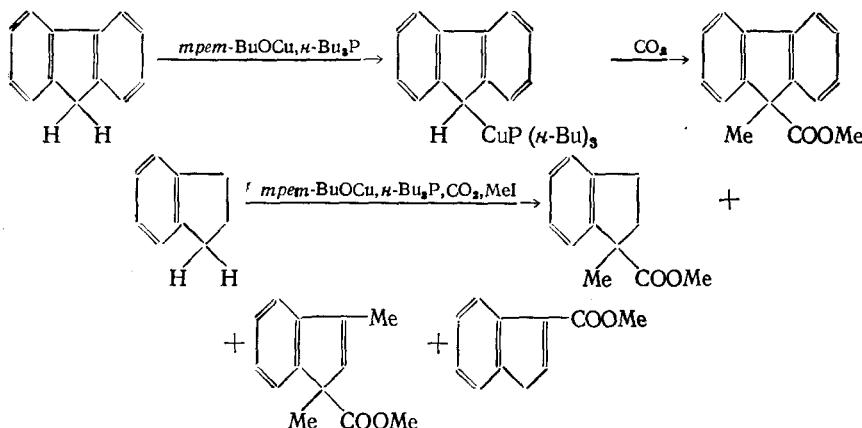
3. Реакции CO_2 с непредельными углеводородами и их производными

Как уже отмечалось выше, внедрение CO_2 по связи $M-C$ может явиться основой для получения различных функциональных соединений из непредельных углеводородов и их производных. Так, внедрение CO_2 по связи $\text{Cu}-\text{C}$ и $\text{Ag}-\text{C}$ в зависимости от σ -донорного лиганда (присутствие которого необходимо) лежит в основе синтеза карбоновых кислот из непредельных углеводородов в мягких условиях ($20-80^\circ\text{C}$)¹⁰¹:

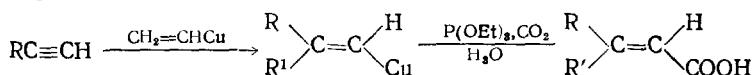


Выход фенилацетиленкарбоновых кислот из фенилацетиlena и CO_2 в присутствии лигандов типа $n\text{-Bu}_3\text{P}$ и trt-BuNC либо trt-BuOCu и trt-BuOAg составлял 70%. В аналогичных условиях в присутствии иодистого метила карбоксилируются флуорен¹⁰¹ и инден¹⁰⁵ с образованием соответственно метиловых эфиров метилфлуоренилкарбоновой и

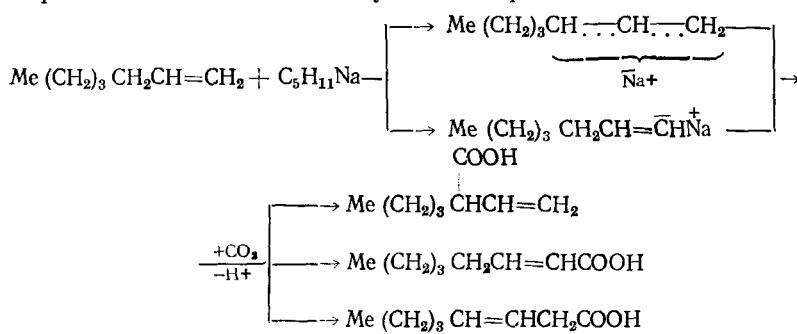
метил- и диметилинденкарбоновой кислот:



Метил- и бутилзамещенные ацетилены реагируют с CO_2 в присутствии винилмеди и триэтиксифосфина $\text{P}(\text{OEt})_3$, в среде гексаметилфосфортиамида при -30° с образованием стереоспецифических β,β' -ненасыщенных карбоновых кислот (выход 96%)¹⁰²:



При металлизации α -олефинов амилнатрием или алкиллитием в среде аprotонных растворителей при комнатной температуре происходит замещение атома водорода при углероде в аллильном или винильном положениях с образованием металлогорганических соединений. Карбоксилированием последних получают непредельные кислоты^{103, 104}:

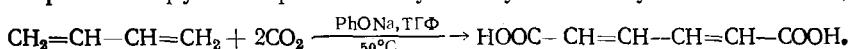


Реакционную способность α -олефинов в реакции металлизирования обычно связывают со способностью атома водорода к протонизации под действием оснований соответствующей силы¹⁰³. Применение комплексообразующих растворителей в реакциях металлизирования с участием алкиллития^{105–109}, а также алкилмагния^{110, 111} приводит к координации у катиона металла электронодонорных групп растворителя, что способствует увеличению полярности связи металл — углерод. Наиболее эффективным растворителем в реакции металлизирования оказался триэтиламин, в присутствии которого суммарный выход карбоновых кислот достигал 97,7%¹¹².

Инден, флуорен, ацетофенон и бензилтиоацетат карбоксилируются по активной CH_2 -группе в среде триэтиламина или триэтилендиамина в присутствии MgCl_2 при $p_{\text{CO}_2} = 5 \text{ atm}$ и комнатной температуре с выходом

целевых продуктов до 80%¹¹³. Из индена получена инден-3-карбоновая, из флуорена — флуорен-9-карбоновая, из ацетофенона — фенилуксусная, из бензилтиоацетата — бензилтиокарбоновая кислоты. Условия реакции: присутствие эквимолярного по отношению к карбоксилируемому реагенту количества $MgCl_2$ при продолжительности опыта от 17 до 72 час.

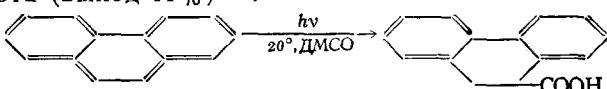
Диеновые углеводороды с сопряженной двойной связью: бутадиен, изопрен, 2,3-диметилбутадиен и 1,3-пентадиен легко карбоксилируются с образованием дикарбоновых кислот в мягких условиях с участием фенолята щелочного металла¹¹⁴. Так, бутадиен при атмосферном давлении в среде ТГФ и в присутствии эквимолярного количества фенолята натрия карбоксилируется при 50° в муконовую кислоту с выходом 81%:



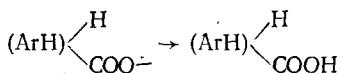
Рассмотренные реакции характерны для непредельных углеводородов и их производных, способных образовывать связь M—C, в которую CO_2 может внедряться по аномальному пути с образованием соединений типа металлокарбоновых кислот.

4. Реакции присоединения CO_2 к анион-радикалу

Показано, что CO_2 может легко присоединяться к анион-радикалу с образованием комплекса с переносом заряда между донором-основанием и акцептором. Так, при карбоксилировании фенантрена в растворе $\text{PhN}(\text{CH}_3)_2$ и ДМСО при $p_{\text{CO}_2}=4$ атм и комнатной температуре под действием УФ-лучей в течение 17 час получена 9,10-дигидрофенантренкарбоновая кислота (выход 41%)¹¹⁵:

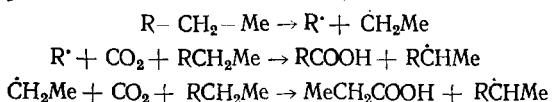


Аналогично реакция протекает с антраценом, нафтилином, пиреном и дифенилом в среде третичного амина и диметиламилина¹. Механизм этих реакций трактуется на основе промежуточного образования под действием УФ-лучей комплекса с переносом заряда между сильным донором электронов — амином и ароматическими углеводородами (типа $\text{ArH}^+\text{R}_3\text{N}^+$). Затем CO_2 атакует комплекс с образованием радикала $(\text{ArH})^-\text{COO}^-$, который легко присоединяет гидридный атом водорода из растворителя:



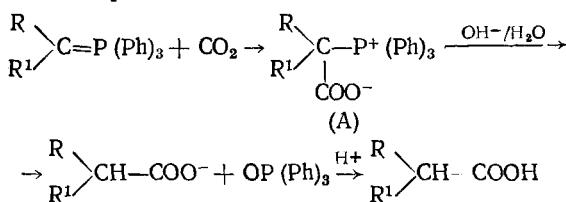
пара-Метоксистирол в присутствии ацетонитрила и $n\text{-NCC}_4\text{H}_4\text{NC}$ под действием УФ-лучей образует катион-радикал метоксистирола, который взаимодействует с CO_2 ¹¹⁶.

Свободные радикалы, образующиеся при гомолитическом разрыве связи C—C в условиях крекинга алкановых углеводородов, оказались чрезвычайно реакционноспособными по отношению к CO_2 . Так, при парофазном крекинге высших парафинов $\text{C}_{17}-\text{C}_{19}$ и парафинового воска $\text{C}_{20}-\text{C}_{40}$ в среде CO_2 при 500—700° получена смесь насыщенных карбоновых кислот (время контакта 0,1—10 сек)¹¹⁷:



5. Реакции присоединения CO₂ к илидным соединениям фосфора

Илидные соединения фосфора легко взаимодействуют с CO₂ при комнатной температуре и атмосферном давлении с образованием бетаиновых соединений (A), способных превращаться в карбоновые кислоты при гидролизе в щелочной среде ¹¹⁸:

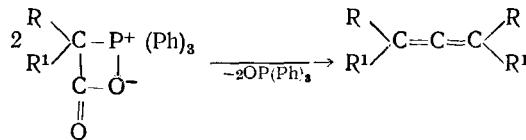


В табл. 3 приведены данные по получению карбоновых кислот из различных P-илидных соединений и CO₂.

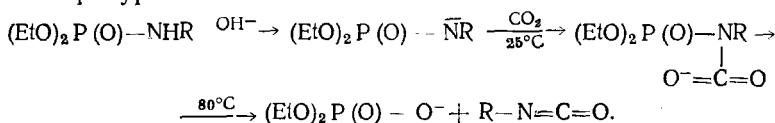
ТАБЛИЦА 3
Карбоксилирование P-илидных соединений ¹¹⁸

R	R'	Выход бетамина (A), %	Выход карбоновых кислот, %
—(CH ₂) ₂ —		94	90
—(CH ₂) ₃ —		91	89
—(CH ₂) ₅ —		98	86
—(CH ₂) ₆ —		82	85
Ph	Me	99	85
	H	68	80

В работе ¹¹⁸ пиролизом такого бетамина при 200° получены аллен с выходом до 36%:



Предполагают ¹¹⁸, что реакция протекает через стадию образования кетена. При последующем декарбоксилировании из двух молекул образуется аллен. Такое предположение подтверждается механизмом синтеза изоцианата путем взаимодействия CO₂ с анионом диалкил-N-алкилфосфоамидата, протекающим через стадию образования карбамата при комнатной температуре ¹¹⁹:



Выход изоцианатов составляет 73% в случае R-изо-C₄H₉, 80% для R=C₆H₁₁ и 88% для R-трет-C₄H₉. Отметим, что упомянутый анион диалкил-N-алкилфосфоамидата вступает во взаимодействие с сероуглеродом, образуя изотиоцианат в аналогичных условиях ¹¹⁹.

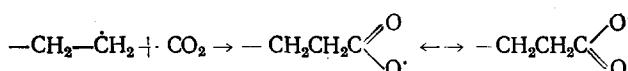
6. Органические синтезы на основе CO₂ под действием радиации

Карбоксилирование спиртов, аминов, карбоновых кислот, насыщенных и ненасыщенных углеводородов можно осуществить с помощью ионизирующего излучения, под действием свободных радикалов, ионов-радикалов, свободных атомов, биорадикалов ¹²⁰. Химические процессы, вызы-

ваемые ионизирующим излучением, аналогичны фотохимическим процессам. Однако в то время как фотохимические процессы протекают селективно, в случае ионизирующего излучения молекулам передается такое большое количество энергии, что они участвуют в разнообразных химических процессах, протекающих одновременно: это приводит к снижению селективности.

Выход продуктов протекающей под действием излучения реакции (G) обычно рассчитывается по числу молекул, образующихся при поглощении энергии 100 эВ. Реакцию проводят в водном растворе, в растворе HCOOH или HCOONa . Так, при облучении γ -лучами с энергией 2 МэВ смеси твердой угольной кислоты и этанола получена молочная кислота ($G=0,06$), а в случае применения вместо этанола циклогексана, циклогексена и этиламина образуются соответственно циклогексанкарбоновая кислота ($G=0,07$)¹²⁰, смесь циклогексенкарбоновых ($G=0,11$) кислот и α -аланин ($G=0,17$)¹²¹. Кроме того, из CH_4 и CO_2 при газофазной реакции образуется уксусная кислота. Замена CO_2 муравьиной кислотой не влияет на состав продуктов реакции. Автор работы¹²² из CO_2 и циклогексана, n -гексана, n -гептана, циклооктана, бензола и толуола под действием γ -лучей получил карбоновые кислоты с числом атомов углерода большим на единицу, чем в исходном соединении, с выходами 0,15; 2,12; 2,16; 2,24; 0,33 и 0,37 соответственно.

Этилен реагирует с CO_2 при 100° под действием γ -лучей с образованием смеси линейных карбоновых кислот с молекулярным весом 670¹²³. Предполагают, что эти кислоты образуются в результате присоединения CO_2 к полиэтиленовому радикалу через стабилизованный резонансный радикал, который энергетически не выгоден для дальнейшего наращивания цепи:



При γ -облучении водного раствора CO_2 , из которого удален кислород, образуются муравьиный и уксусный альдегиды; выходы зависят от рН среды¹²⁴⁻¹²⁶. Добавка незначительного количества FeSO_4 ($10^{-3} M$) в щелочной среде приводят к резкому повышению выхода альдегидов. Осуществление реакции в кислой среде приводит к преимущественному образованию карбоновых кислот — HCOOH , $(\text{COOH})_2$, CHCOOH и глиоксала¹²⁷.

Алициклические и циклические олефины в смеси с H_2CO_3 в стальном автоклаве (мольное соотношение олефин : $CO_2 = 1 : 100$) при комнатной температуре или при 0° под действием γ -лучей превращаются в эпоксидные и карбонильные соединения (см. табл. 4, 5).

Образование *цис*- и *транс*-2,3-эпоксибутана трактуется как результат стереоизомерных превращений аддукта радикального присоединения атома кислорода к *цис*-бутену-2:

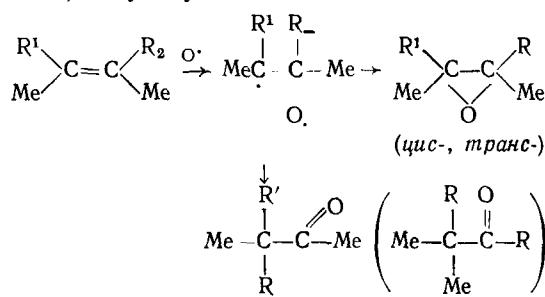


ТАБЛИЦА 4

Радиолиз олефинов и CO₂ при комнатной температуре

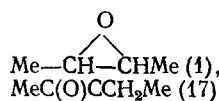
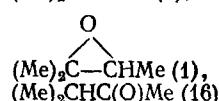
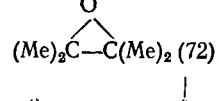
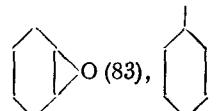
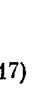
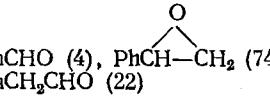
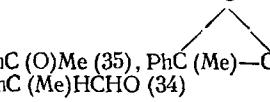
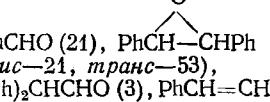
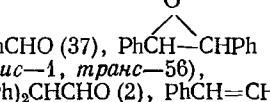
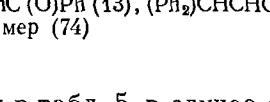
Олефин	Относительная скорость, k_1/k_2	Продукты реакции (выход %)
<i>цис</i> -Me—CH=CH—Me	1,0	 Me—CH—CHMe (1), MeC(O)CCH ₂ Me (17); (Me) ₂ CHCHO (6);
(Me) ₂ C=CHMe	1,3	 (Me) ₂ C—CHMe (1), (Me) ₂ CHC(O)Me (16); (Me) ₃ CCHO (7);
(Me) ₂ C=C(Me) ₂	1,7	 (Me) ₂ C—C(Me) ₂ (72), (Me) ₃ C—COMe (28);
	1,3	 

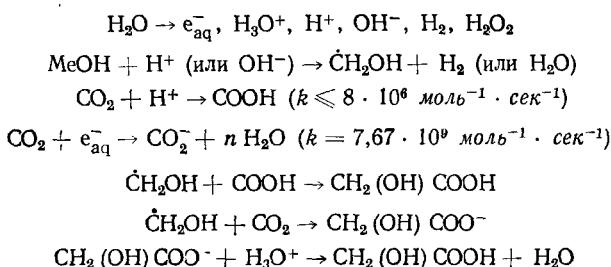
ТАБЛИЦА 5

Радиолиз ароматических олефинов и CO₂ при 0° С

Олефин	Конверсия, %	Продукты реакции (выход %)
Ph—CH=CH ₂	—	PhCHO (4), PhCH—CH ₂ (74) PhCH ₂ CHO (22); 
PhC(Me)=CH ₂	—	PhC(O)Me (35), PhC(Me)—CH ₂ (34), PhC(Me)HCHO (34); 
<i>цис</i> -PhCH=CHPh	75	PhCHO (21), PhCH—CHPh (<i>цис</i> —21, <i>транс</i> —53), (Ph) ₂ CHCHO (3), PhCH=CHPh (<i>транс</i> —2); 
<i>транс</i> -PhCH=CHPh	52	PhCHO (37), PhCH—CHPh (<i>цис</i> —1, <i>транс</i> —56), (Ph) ₂ CHCHO (2), PhCH=CHPh (<i>цис</i> —4); 
(Ph) ₂ C=CH ₂	97	PhC(O)Ph (13), (Ph) ₂ CHCHO (13), олиго- мер (74); 

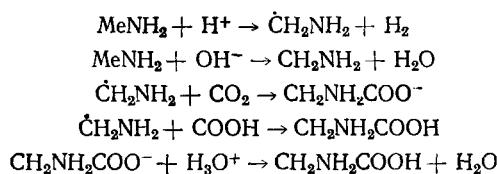
Как видно из данных, приведенных в табл. 5, в случае ароматических олефинов реакция протекает с образованием смеси эпоксидных и карбонильных соединений, за исключением 1,1-дифенилэтилена, который не образует эпоксидных соединений, а превращается в карбонильные соединения и олигомеры (степень конверсии 97%).

Этиловый спирт под давлением CO_2 до 1 атм или в присутствии эквимолярного количества Na_2CO_3 под действием γ -лучей образует молочную кислоту^{129, 130}, выход которой зависит от pH среды. В кислой среде $G=1$, а в щелочной среде G достигает 2. Метиловый спирт при pH 4—6 реагирует с CO_2 , образуя гликолевую кислоту с $G=1—2,3$ ^{130, 131}. Реакция идет по схеме:



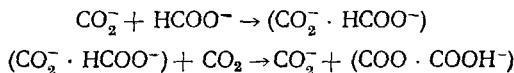
Для подавления образования CO_2^- реакцию проводят с очищенным от кислорода метиловым спиртом.

Алифатические амины при радиационном карбоксилировании в условиях, аналогичных карбоксилированию спиртов, образуют аминокислоты^{132, 133}. Так, при облучении γ -лучами раствора метиламина, насыщенного CO_2 , происходит образование глицина с выходом $G=0,8$ при pH 9:



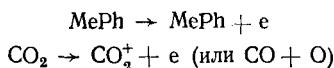
При pH > 9 выход глицина резко снижается за счет уменьшения количества CO_2 и протекания побочных реакций. Аналогичная картина наблюдается и при карбоксилировании этиламина¹³³.

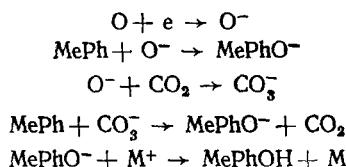
Радиационное карбоксилирование муравьиной кислоты с помощью $^{14}\text{CO}_2$ при pH 3,5 приводит к образованию меченой щавелевой кислоты ($^{14}\text{COOH} \cdot \text{COOH}$) с $G=1,2$ ^{129, 130}. Повышение pH среды до 5 и 6 приводит к увеличению выхода щавелевой кислоты соответственно до $G=7,2$ и $G=7,6$ ^{134, 135}:



В нейтральной и щелочной среде реакция идет с преимущественным образованием щавелевой кислоты, возникновение которой в кислой среде подавляется вследствие протекания реакции $\text{COOH} \rightarrow \text{HCOO}$ ¹³⁶.

Действие γ -лучей на ароматические углеводороды типа бензола, толуола и ксиола в смеси с CO_2 при 0°C приводит к образованию замещенных фенолов¹³⁷. На основании того, что при реакции CO_2 с толуолом добавка сильного электроноакцептора SF_6 не привела к образованию крезола, и в масс-спектре CO_2 отмечены линии, соответствующие O^- и CO_3^- , предложена следующая схема реакции:

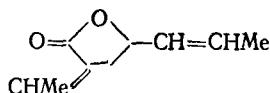




7. Каталитические синтезы на основе CO₂

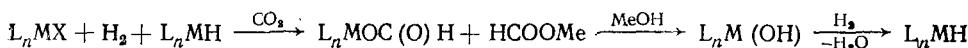
Каталитические реакции на основе CO₂ — малоизученная область органической химии. Выше было отмечено, что внедрение CO₂ в молекулы комплексных соединений может быть положено в основу каталитических процессов с целью получения различных функциональных соединений. Так, взаимодействием карбоксилатного комплекса кобальта, содержащего этильную группу, с MeI или H⁺ получают соответственно этилацетат или этилформиат^{18, 33}. Существование аномального пути внедрения CO₂ по связи M—L с образованием соединений с металл-углеродной связью — металлкарбоновых кислот — позволяет предположить возможность осуществления синтеза непредельных карбоновых кислот.

Трифенилfosфиновый комплекс палладия является активным катализатором реакций карбоксилирования этилена с получением пропионовой кислоты. Этилен в присутствии (PPh₃)₂PhCl₂ и H₂O при суммарном давлении C₂H₄ и CO₂, равном 350 atm, и 165° карбоксилируется с образованием пропионовой кислоты с выходом до 400 моль на моль загруженного катализатора¹³⁸. Пропилен вступает во взаимодействие с CO₂ и H₂ лишь в более жестких условиях (300°, p_{CO₂} = 1000 atm) в присутствии карбонила кобальта, модифицированного триалкилфосфином, и конденсированной системы, в состав которой входят карбоновая кислота и азотсодержащее льюисовское основание; в результате реакции образуется 2-этилгексаналь или 2-этилгексанол¹³⁹. При взаимодействии CO₂ и H₂ с бутадиеном в присутствии Pd[Ph₂P(CH₂)₂PPh₂]₂ в ДМФА при 84—120° образуются 12,3% 2-этиленгента-5-ен-4-олида:



Реакция сопровождается образованием до 53,3% полиеновых углеводородов¹⁴⁰.

Двуокись углерода может внедряться и по связи Co—H с образованием формиатного фрагмента, который под действием алкилгалогенида превращается в эфир муравьиной кислоты. Эту реакцию катализируют также комплексы: L_nOS(CO)HCl, L_nIrHCl и L_nPtHCl (где L = PPh₃)³¹. Применяя в качестве алкилирующего агента раствор BF₃ в CH₃OH, авторы¹⁴¹ осуществили синтез эфира муравьиной кислоты по схеме:



Реакция протекает при атмосферном давлении и температуре 20—100°. Полученные данные приведены в табл. 6. Гидридные комплексы металлов VIII группы (железа, кобальта, никеля и платины) катализируют эту реакцию, проникающую в среде третичных аминов с выходом метилформиата до 23,4 моль/моль комплекса¹⁴². Формиат натрия с выходом 73,1% получен взаимодействием карбоната натрия или CO₂ с H₂ при давлении 108 atm и температуре 280°. В качестве катализатора был применен PdCl₂·2H₂O¹⁴³.

ТАБЛИЦА 6
Синтез HCOOCH_3 из CO_2 и H_2 ¹⁴⁴

Комплекс	$t, ^\circ\text{C}$	Выход HCOOCH_3^*	Комплекс	$t, ^\circ\text{C}$	Выход HCOOCH_3^*
$(\text{PPh}_3)_4\text{RuCl}_2$	100	9,0	$(\text{PPh}_3)_3\text{IrH}_3$	100	38,2
$(\text{PPh}_3)_4\text{RuCl}_2$	20	1,0	$(\text{PPh}_3)_3\text{IrH}_3$	20	0,9
$(\text{PPh}_3)_4\text{RuH}_4$	100	4,2	$(\text{PPh}_3)_3\text{IrHCl}_2$	100	0,2
$(\text{PPh}_3)_4\text{RuH}_2$	20	0,6	$(\text{PPh}_3)_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$	100	0,2
$(\text{PPh}_3)_3\text{RuHCl}$	100	17,0	$(\text{PPh}_3)_3\text{Os}(\text{CO})\text{HCl}$	100	0,6
$(\text{PPh}_3)_3\text{RuCl}_2$	100	9,0	$(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$	100	0,1

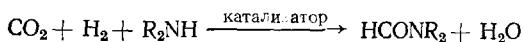
* Выход приведен в молях HCOOMe на моль катализитического комплекса.

ТАБЛИЦА 7
Синтез диметилформамида на основе CO_2 и амина¹⁴⁴

Катализатор	Количество катализатора, ммоль	$(\text{Me})_2\text{NH}$, ммоль	$t, ^\circ\text{C}$	Выход ДМФА *
$(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{CoH}$	1,08	138	100	5
$(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{CoH}$	0,05	131	125	1000
$(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$	0,3	122	100	43
$(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$	0,02	138	125	170
$(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{RhCl}$	0,38	144	100	1
$(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{IrCl}$	0,35	133	100	28
$(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{IrCl}$	0,2	138	125	1200
$(\text{PPh}_3)_2(\text{CO}_3)\text{Pd}$	0,79	159	100	120
$(\text{PPh}_3)_2(\text{CO}_3)\text{Pd}$	0,7	155	125	104
$(\text{PPh}_3)_3\text{Pt}$	0,56	155	125	19
$(\text{PPh}_3)_3\text{RuCl}_2$	0,39	132	125	8
$(\text{PPh}_3)_3\text{CuCl}$	0,63	133	100	8
$(\text{PPh}_3)_3\text{CuCl}$	0,03	142	125	900
$\text{H}_2\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,56	124	125	11

* Выход приведен в молях ДМФА на моль катализаторе.

Вторичные амины в присутствии комплексов металлов VIII группы вступают во взаимодействие с CO_2 и H_2 при 50—60 атм и 100—125 $^\circ\text{C}$ с образованием диалкилформамидов и эквимолярных количеств воды^{98, 144}:



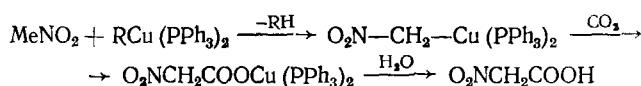
Наибольшую активность проявили катализаторы $\text{CoH}(\text{dpe})_2$, $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_3$ и $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, в присутствии которых в среде бензола выход диметилформамида из диметиламина достигал 1200 молей на моль катализатора. При использовании в качестве растворителя *n*-гексана фосфиновый комплекс рутения катализирует эту реакцию в тех же условиях (выход ДМФА равен 57,4%¹⁴⁴ (см. табл. 7).

Катализаторы на основе Ru, Rh, Pd и Pt активны в синтезе мочевины из NH_3 и CO_2 при температурах от 0 до 300 $^\circ\text{C}$, причем присутствие в исходном CO_2 небольших количеств H_2 и O_2 не влияет на выходы целевого продукта¹⁴⁵.

Из диэтиламинопропина в растворе смеси ацетонитрила и эфира, насыщенного CO_2 , в течение одного часа при —60 $^\circ$ (а под давлением CO_2 — при комнатной температуре) образуется N-метил-N-фенилдиамидаллен-1,3-дикарбоновой кислоты, при гидрировании которого на Pt-катализаторе получен N-метил-N-фенилдиамид глутаровой кислоты выход до

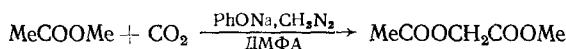
85% ¹⁴⁶. Весьма интересным и перспективным в практическом отношении является непрерывный синтез аминокислот из CO₂ и аминов при атмосферном давлении в присутствии ионообменных смол ¹⁴⁶. Первичные и вторичные амины C₁—C₁₆, ди- и триамины C₁—C₁₅, аминоспирты и алкиламинокарбонаты в присутствии ионообменных смол типа Амберлит-45, А-400, 410, IR-45, Дауэкс 3 и CuCl₂ или Cu(OAc)₂ легко вступают в реакцию с CO₂ при 20—80°, образуя соответствующие α -аминокислоты с выходом до 85%.

Поскольку нитрогруппы носят ярко выраженный электроноакцепторный характер, нитроалканы во многих реакциях проявляют свойства слабой кислоты и способны отщеплять протон с образованием карбаниона, который нуклеофильно присоединяется к CO₂ в присутствии алкилмедных комплексов ¹⁴⁷.



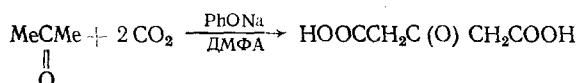
Реакция протекает через стадию образования нитроалкилмедного комплекса с внедрением CO₂ по связи M—C и образованием нитрокарбоновой кислоты при последующем омылении водой. Эту реакцию в настоящее время используют в качестве модельной для исследования химических свойств биотина (витамина K) ¹⁴⁸.

Весьма интересные результаты получены при использовании в качестве катализатора фенолята натрия в реакции карбоксилирования метиловых эфиров алканкарбоновых кислот двуокисью углерода. Реакция протекает через стадию образования карбаниона. Метилацетат в присутствии фенолята натрия в среде ДМФА при атмосферном давлении и температуре 50—70° легко карбоксилируется с образованием эфиров малновой кислоты (выход 70—90%) ^{147—151}:



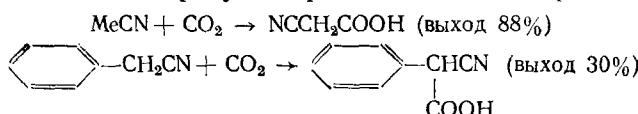
В качестве катализатора вместо PhONa можно использовать *n*-крезолят, 3,5-ксенолят и резорцинат натрия ¹⁵⁰.

При температуре ниже 25° фенолят натрия катализирует реакцию карбоксилирования диалкилкетона в кетоглутаровую кислоту и ее производные (выход 47—75%) ^{152—154}:



Выход кетоглутаровой кислоты увеличивается до 85% при p_{CO₂} = 10 atm ¹⁵³.

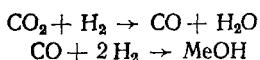
Алифатические и ароматические нитрилы в присутствии фенолята натрия ¹⁵⁵ и 2,6-ди-*трет*-бутил-*n*-крезолята калия ¹⁵⁶ легко вступают во взаимодействие с CO₂, образуя нитрилзамещенные карбоновые кислоты:



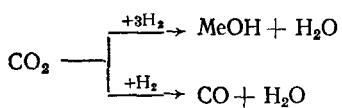
Амальгама натрия Na—Hg катализирует реакцию карбоксилирования хлористого аллила в акролеиновую кислоту в аprotонном полярном растворителе ¹⁵⁷. Сам фенолят натрия в присутствии NaCl, KCl и CoI₂ при 450° и p_{CO₂} = 25—50 atm карбоксилируется в тримезиновую кислоту (1,3,5-бензолтрикарбоновая кислота) с выходом 70% ^{158—159}.

Гидриды металлов LiAlH_4 , NaH , LiH , NaBH_4 и $\text{LiAl}(\text{OCMe})_3$, оказались активными катализаторами реакции карбоксилирования пиридина, протекающей в ТГФ при атмосферном давлении с образованием никотиновой кислоты¹⁶⁰, выход которой достигает до 90% при $p_{\text{CO}_2}=10 \text{ atm}$ в среде диоксана.

Согласно общепринятой точке зрения^{161–165}, каталитический синтез MeOH из CO_2 и H_2 протекает через промежуточное образование окиси углерода:



Однако экспериментальные данные, полученные с использованием меченной $^{14}\text{CO}_2$, которые послужили основой для выдвижения новой схемы механизма, позволили предположить, что синтез метанола идет с непосредственным участием CO_2 ¹⁶⁶:



Наличие превращения CO в CO_2 доказывается переходом метки из окси углерода в двуокись углерода. Передача метки через MeOH исключена.

Описан синтез углеводородов и диметилового эфира из CO_2 и H_2 в присутствии катализаторной системы графит — PdCl_2 — N, протекающий в мягких условиях¹⁶⁷. Добавка в зону реакции HCHO или MeOH приводит к увеличению скорости образования диметилового эфира. Использование RhCl_3 , IrCl_3 , CoCl_2 , OsCl_3 и FeCl_3 вместо PdCl_2 приводит к резкому уменьшению выходов продуктов реакции. Предполагают¹⁶⁷, что реакция протекает через стадию образования промежуточных MeO - или HCO -радикалов, получаемых в результате восстановления CO_2 водородом, причем Pd^{2+} переходит в низшее состояние окисления (Pd^{4+} или Pd^0)

IV. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ CO_2

Двуокись углерода в виде жидкой угольной кислоты и сухого льда находит применение в качестве хладоагента, растворителя, а также в литейной промышленности, в синтезе мочевины, карбоната натрия и углекислого аммония.

Промышленные крупнотоннажные органические синтезы на основе CO_2 пока практически не осуществлены, за исключением промышленного метода получения салициловой и оксибензойной кислот по реакции Кольбе — Шмидта¹⁶⁸. Полученные этим методом *n*-оксибензойная кислота и ее производные находят широкое применение в пищевой, легкой и полимерной промышленностях.

В табл. 8 приведены результаты карбоксилирования фенолята натрия в гомогенной системе в среде аprotонного растворителя. Реакция протекает с преимущественным карбоксилированием в *para*-положение, в то время как карбоксилирование в гетерогенной системе протекает с преимущественным образованием салициловой кислоты, т. е. карбоксилирование идет в *meta*-положение. Введение в зону реакции калия и повышение температуры до 220° способствует росту выхода целевых продуктов выше 80%^{169–171}.

Природа щелочного катиона сильно влияет на состав образующихся продуктов реакции. Так, если фенолят натрия образует салициловую кислоту, то карбоксилирование фенолята калия в тех же условиях дает

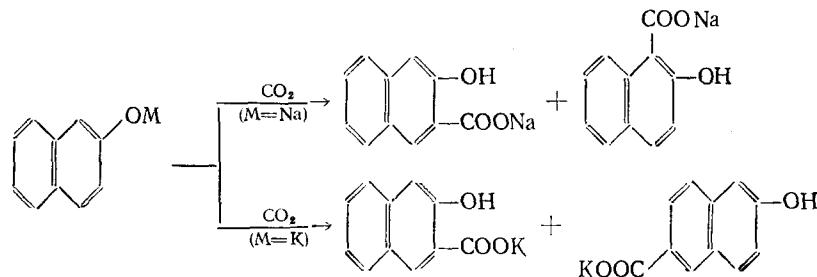
ТАБЛИЦА 8

Карбоксилирование фенолята щелочных металлов PhOM в аprotонных растворителях,
 $\tau = 30$ мин¹⁷¹

M	Раствори-тель	p_{CO_2} , атм	t , °C	Выход *, %	Состав продуктов реакции, %		
					<i>n</i> -оксибензой-ная кислота	салацилово-вая кислота	4-гидроксизо-фталевая кислота
K	ДМФА	барботиров.	100	24,2	88	12	0
K	ДМФА	барботиров.	150	30,8	83	16	1
K	ДМСО	барботиров.	100	22,0	94	2	4
K	ДМФА	5	140	33,5	88	9	3
K	ДМФА	5	180	41,5	83	13	4
K	ДМСО	5	100	23,9	94	2	4
Na	ДМФА	барботиров.	100	10,0	66	32	2
Na	ДМФА	барботиров.	140	22,0	63	36	1
Na	ДМСО	барботиров.	100	18,5	83	11	6
Na	ДМФА	5	140	36,4	70	27	3
Na	ДМФА	5	180	45,4	53	35	12
Na	ДМСО	5	140	41,1	81	13	6

* Приведен суммарный выход гидроксибензойной кислоты и ее производных.

смеси салициловой в *n*-оксибензойной кислот. Ярко выражено влияние катиона на направление реакции в ряду производных нафтилина и хинолина¹⁶⁸:



Реакцию осуществляют либо действием CO₂ на сухие щелочные соли соответствующих фенолятов при 120—130°, либо под действием смеси фенола с избытком K₂CO₃ при нагревании. Реакция Кольбе — Шмидта является основным промышленным методом получения салициловой кислоты из фенола, аминосалициловой кислоты из *m*-аминофенола, а также β -оксинафтоиной кислоты из β -нафтола.

* * *

Таким образом, синтезы на основе CO₂ позволяют получить широкий круг практически важных органических соединений. В то же время в промышленности реализовано весьма малое число реакций на основе CO₂, что обусловлено в первую очередь отсутствием эффективных катализаторов карбоксилирования¹⁷¹. Успехи в области металлокомплексного катализа, достигнутые в последние годы, а также достижения в области активации малых молекул, позволяют предположить, что будут разработаны активные и селективные катализитические системы, на основе которых будет реализована проблема широкого использования CO₂.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Shin Suzuki, O. Koga, J. Synth. Org. Chem. Japan, 34, 272 (1976).
2. Y. Iwashita, A. Hayata, J. Am. Chem. Soc., 91, 2525 (1969).
3. I. S. Kolomnikov, T. S. Belopotapova, T. V. Lysyak, M. E. Volpin, J. Organometal. Chem., 67, C25 (1974).
4. M. E. Volpin, Z. Chem., 12, 360 (1972).
5. М. Е. Вольпин, И. С. Коломников, Т. С. Лобеева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2084.
6. B. R. Flynn, L. Vaska, Chem. Commun., 1974, 703.
7. M. E. Volpin, I. S. Kolomnikov, Pure Appl. Chem., 30, 607 (1972).
8. A. Simon, G. Speier, L. Marko, Proc. XIII Int. Conf. and Coordination Chemistry, v. 1, Krakow — Zakopane, 1970, p. 154.
9. P. W. Jolly, K. Jonas, C. Kuger, Y.-H. Tsay, J. Organometal. Chem., 33, 109 (1971).
10. M. Aresta, C. F. Nobile, V. G. Albano, E. Forni, M. Manassero, Chem. Commun., 1975, 636.
11. C. D. M. Beverweijk, G. J. M. Van der Kerk, J. Organometal. 49, C59 (1973).
12. J. Vlckova, J. Barton, Chem. Commun., 1973, 306.
13. A. Miyashita, A. Yamamoto, J. Organometal. Chem., 49, C57 (1973).
14. T. Ikariya, A. Yamamoto, J. Organometal. Chem., 49, C57, (1974).
15. J. Chast, M. Kubota, G. J. Leigh, F. C. March, R. Mason, D. L. Yarrow, Chem. Commun., 1974, 1033.
16. A. Miyashita, A. Yamamoto, Там же, 1975, 1336.
17. И. С. Коломников, М. Х. Григорян, Успехи химии, 47, 603 (1978).
18. М. Е. Вольпин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 17, 396 (1972).
19. P. J. Heyward, D. M. Blake, G. Wilkinson, C. J. Nyman, J. Am. Chem. Soc., 92, 5873 (1970).
20. T. Ito, A. Yamamoto, J. Chem. Soc., Dalton, Trans., 1975, 1398.
21. H. Felkin, P. J. Knowles, J. Organometal. Chem., 37, C14 (1972).
22. R. A. Forder, M. I. N. Green, R. E. Machenzic, J. S. Polan, K. Prout, Chem. Commun., 1973, 426.
23. P. Svoboda, T. S. Belopotapova, J. Hetflejs, J. Organometal. Chem., 65, C37 (1974).
24. L. S. Pu, A. Yamamoto, S. E. Ikeda, J. Am. Chem. Soc., 90, 3896 (1968).
25. A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai, K. Kuse, Chem. Commun., 1968, 981.
26. S. Komiya, A. Yamamoto, J. Organometal. Chem., 46, C58 (1972).
27. I. S. Kolomnikov, A. I. Gusev, G. G. Aleksandrov, T. S. Lobeeva, Yu. T. Struchkov, M. E. Volpin, J. Organometal. Chem., 59, 349 (1973).
28. S. Kamiya, A. Yamamoto, Asahi Garasu Kogyo Gijitsu Shoreikai Kenkyu Hokoku, 1973, 23, 429; C. A., 82, 67596 (1975).
29. V. D. Bianco, S. Doronzo, M. Rossi, J. Organometal. Chem., 35, 337 (1972).
30. Y. Zucchini, E. Albizzati, U. Diannini, Там же, 26, 357 (1971).
31. И. С. Коломников, Т. С. Лобеева, М. Е. Вольпин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2650.
32. I. S. Kolomnikov, T. S. Lobeeva, B. B. Gorbachevskaya, G. G. Aleksandrov, Yu. T. Struchkov, M. E. Volpin, Chem. Commun., 1971, 972.
33. И. С. Коломников, Г. Степовская, С. Тырлик, М. Е. Вольпин, Ж. общ. химии, 48, 1743 (1974).
34. L. Malatesta, G. Gaglio, M. Angoletta, J. Chem. Soc., 1965, 6974.
35. G. Costa, G. Mestroni, U. Bellucci, J. Organometal. Chem., 11, 333 (1968).
36. W. Hieber, V. Frey, P. John, Chem. Ber., 100, 1961 (1967).
37. I. S. Kolomnikov, A. D. Gusev, T. B. Belopotapova, M. H. Grigoryan, T. B. Lysiyak, Yu. T. Struchkov, M. E. Volpin, J. Organometal. Chem., 69, C10 (1974).
38. A. Miyashita, A. Yamamoto, Asahi Garasu kogio Gijitsu Shoreikai Kenkyu Hokoku, 23, 423 (1973).
39. T. Tsuda, Y. Chuso, T. Saegusa, XXIII Symp. on Organometallic Chemistry, Amsterdam, 1975, p. 37.
40. A. Yamamoto, T. Ito, T. Yamamoto, A. Miyashita, S. Komiya, T. Ikariya, Asahi Garasu Kogio Gijitsu Shoreikai Kenkyu Hokoku, 27, 55—66 (1976).
41. U. Zucchini, E. Albizzati, V. Giannino, J. Organometal. Chem., 26, 357 (1971).
42. И. С. Коломников, Т. С. Лобеева, М. Е. Вольпин, Ж. общ. химии, 42, 2232 (1972).
43. T. Ito, H. Tsuchiya, A. Yamamoto, Chem. Letters, 1976, 851.
44. T. Tsuda, T. Saegusa, Inorg. Chem., 11, 2561 (1972).
45. T. Ito, A. Yamamoto, J. Synth. Org. Chem. Japan, 34, 313, 1976.
46. M. Hidai, T. Hikita, Y. Uchida, Chem. Letters, 1972, 521.
47. S. Inoue, M. Kurobayashi, H. Kiomura, T. Tsuruta, Makromol. Chem., 155, 61 (1972).
48. D. Grdenic, F. Zado, J. Chem. Soc., 88, 4106 (1966).
49. A. T. Bloodworth, A. G. Davis, S. C. Vasishtha, J. Chem. Soc., (C), 1967, 1309.
50. A. G. Davies, P. G. Harrison, Там же, 1967, 1313.
51. E. Chaffee, T. P. Dasgupta, G. M. Harris, J. Am. Chem. Soc., 95, 4169 (1973),

52. B. R. Flynn, L. Vaska, Там же, 5081 (1973).
 53. A. J. Goodsel, G. Blyholder, Там же, 94, 6725 (1972).
 54. G. Chandra, A. D. Jenkins, M. F. Lappert, R. C. Srivastava, J. Chem. Soc., А., 1970, 2550.
 55. M. H. Chisholm, M. Extine, J. Am. Chem. Soc., 96, 6214 (1974).
 56. M. H. Chisholm, M. Extine, Там же, 97, 1623 (1975).
 57. M. H. Chisholm, M. Extine, Там же, 97, 5625 (1975).
 58. M. H. Chisholm, Chem. Commun., 1975, 438.
 59. M. H. Chisholm, M. Extine, J. Am. Chem. Soc., 99, 792, 782 (1977).
 60. P. Sobota, B. Tezowska-Tzebiatowska, Z. Janes, J. Organometal. Chem., 38, (1976), 258.
 61. C. Floriani, G. Fachinetti, Chem. Commun., 1974, 615.
 62. S. Inoue, Y. Yokoo, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 3651 (1972).
 63. A. Meller, H. Ossko, Monatsh. Chem., 103, 577 (1977).
 64. L. K. Peterson, R. I. The, Canad. J. Chem., 50, 562 (1972).
 65. R. F. Dalton, K. Jones, J. Chem. Soc., 1970, А, 590.
 66. G. Dertel, H. Maly, H. Hultschmidt, Chem. Ber., 97, 891 (1964).
 67. J. Koketsu, Y. Ishii, J. Chem. Soc., (C), 1971, 511.
 68. J. G. Noltes, Rec. trav. chim., 84, 126 (1965).
 69. M. F. Lappert, B. Prokai, in Advance in Organometallic Chemistry, v. 5, ed. E. G. A. Stone, R. West, New York, Press, 1967, p. 291.
 70. V. Drignard, Compt. rend., 130, № 20, p. 1322 (1900).
 71. A. Kimura, J. Harada, Y. Takashita, K. Watanabe, H. Sugahara, Яп. пат. 7703064 (1975); С. А., 87, 388644 (1977).
 72. J. Harada, A. Kimura, Y. Takeshita, K. Watanabe, H. Sugahara, Яп. пат. 76141871 (1975); С. А., 89, 38863 (1977).
 73. M. Stiles, H. L. Finkbeiner, J. Am. Chem. Soc., 81, 505 (1959).
 74. G. Bottaccio, G. P. Chiusoli, Chem. Commun., 1966, 618.
 75. K. Kudo, H. Takezawa, J. Chem. Soc. Japan, 70, 2147 (1967).
 76. T. Kwan, H. Yamamoto, H. Mori, H. Samezima, Kagaku Kogyo, 23, 1618 (1972).
 77. J. L. Hales, J. I. Jones, A. S. Lindsey, J. Chem. Soc., 1954, 3145.
 78. H. Nozaki, T. Aratani, T. Toraya, R. Noyori, Tetrahedron, 27, 905 (1971).
 79. K. Ziegler, F. Krupp, K. Weyer, W. Larbeg, Ann. Chem., 629, 251 (1960).
 80. H. Lehmkuhl, Angew. Chem., 76, 817 (1964).
 81. S. Inoue, Y. Yokoo, J. Organometal. Chem., 39, 11 (1972).
 82. A. P. Krapcho, Tetrahedron Letters, 1974, 2721.
 83. Пат. ФРГ 2429627 (1973); С. А., 82, 7233 (1975).
 84. M. Kawamata, H. Tanabe, Яп. пат. 7488818 (1972); С. А., 83, 125812 (1975).
 85. G. A. Koppel, Tetrahedron Letters, 1974, 711.
 86. E. Inomoto, Chem. Letters, 1974, 427.
 87. M. Kawamata, H. Tanabe, Яп. пат. 7588004 (1975); С. А., 83, 178338 (1975).
 88. В. Д. Шелудяков, А. Д. Кирилич, В. Ф. Миронов, Ж. общ. хим., 45, 707 (1975).
 89. Д. И. Горловский, В. И. Кучерявый, А. Н. Сарбаев, Е. В. Поляков, Г. П. Герберт, В. В. Лебедев, З. А. Полякова, Авт. свид. СССР № 555092 (1973); С. А., 87, 84568 (1977).
 90. M. Kobayashi, S. Inoue, Kagaku, 25, 992, 1973.
 91. M. Ochiai, A. Sumino, S. Shimizu, O. Ikeda, M. Hayashi, ПАТ. ФРГ 2604054 (1975); С. А., 86, 139432 (1977).
 92. N. Yamazaki, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 785 (1975).
 93. N. Yamazaki, Synthesis, 1975, 384.
 94. N. Yamazaki, T. Tomioka, F. Higashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 3104 (1976).
 95. N. Yamazaki, T. Tomioka, F. Higashi, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 14, 55 (1976).
 96. C. B. Robinson, H. F. Herbrandson, J. Am. Chem. Soc., 94, 788 (1972).
 97. Y. Kiso, K. Soeki, Яп. пат. 7736617 (1977), С. А., 87, 84562, (1977).
 98. P. Haynes, L. H. Slaugh, J. F. Kohnle, Tetrahedron Letters, 1970, 365.
 99. L. Dietrich, M. Ernst, S. Gerhard, Пат. ФРГ 1670666 (1975); С. А., 84, 5958 (1976).
 100. S. Enomoto, Яп. пат., 49116007 (1974); С. А., 82, 156725 (1975).
 101. T. Tsuda, K. Ueda, T. Saegusa, Chem. Commun., 1974, 380.
 102. J. F. Normant, G. Cahies, C. Chuit, J. Villieras, J. Organometal. Chem., 77, 281 (1974).
 103. A. A. Morton, M. L. Brown, M. E. T. Holden, R. L. Letsinger, E. E. Magat, J. Am. Chem. Soc., 67, 2224 (1945).
 104. Д. Крам. Основы химии карбанионов, «Мир», М., 1967, стр. 29.
 105. H. Gilman, R. D. Gorish, J. Org. Chem., 22, 687 (1957).
 106. H. Gilman, S. Gray, Там же, 23, 1476 (1958).
 107. H. Gilman, W. J. Trepka, Там же, 27, 1418 (1962).
 108. J. E. Eastham, C. G. Screttas, J. Am. Chem. Soc., 87, 3276 (1965).
 109. M. D. Rausch, D. J. Ciappanelli, J. Organometal. Chem., 10, 127 (1967).

110. *T. Cuvigny, H. Normant*, Bull. soc. chim. France, 1964, 2000.
111. *L. I. Zakharkin, O. Yu. Oklobystin, K. A. Bilevitch*, Tetrahedron, 21, 881 (1965).
112. *Ю. Т. Горбач, И. А. Чернышев, В. А. Серов*, Нефтехимия, 9, 429 (1969).
113. *N. Matsumura, S. Hagashi, E. Imoto*, Nippon Kagaku Zassi, 72, 1801 (1976).
114. *M. Kawamata, H. Tanabe*, Яп. пат. 7488818 (1972); С. А., 82, 125812 (1975).
115. *S. Tazuke*, Chem. Commun., 1975, 237.
116. *Y. Nishizima*, Там же, 1975, 53.
117. *J. B. Wilkes*, Пат. США 4016185 (1975); С. А., 87, 5410 (1977).
118. *H. J. Bestmann, Th. Denzel, H. Salbaum*, Tetrahedron Letters, 1974, 1275.
119. *W. S. Wadsworth*, J. Org. Chem., 29, 2816 (1964).
120. *H. Mohler*, Radiation Chemistry, Aarau und Frankfurt am Main, 1963, p. 27.
121. *B. C. McKusick, W. E. Mochel, F. W. Stacey*, J. Am. Chem. Soc., 82, 723 (1960).
122. *D. Hummel, H. Barzynski*, Angew. Chem., 72, 630 (1960).
123. *C. E. Stoops, C. L. Furrow*, Science, 1961, 839.
124. *N. Getoff, G. Scholes, J. J. Weiss*, Tetrahedron Letters, 1960, 17.
125. *N. Getoff*, Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 13, 205 (1962).
126. *N. Getoff*, Z. Naturforsch., 17b, 751 (1972).
127. *F. Guttbauer, N. Getoff*, Radiochim. Acta, 3, 1 (1964).
128. *H. Sakurai, K. Akimoto, S. Toki, S. Takamuki*, Chem. Letters, 1975, 469.
129. *G. Scholes, M. Simic, J. J. Weiss*, Nature, 188, 1019 (1960).
130. *G. Scholes, M. Simic, J. J. Weiss*, Disc. Faraday. Soc., 36, 214 (1963).
131. *F. Guttbauer, N. Geöff, Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 16, 673 (1965).
132. *L. R. de La Paz, N. Getoff*, Radiat. Res., 28, 567 (1966).
133. *N. Getoff, G. O. Schenck*, Там же, 31, 486 (1967).
134. *N. Getoff*, Disc. Faraday Soc., 36, 314 (1963).
135. *G. Czapski, J. Rabani, G. Stein*, Trans. Faraday Soc., 58, 2160 (1962).
136. *K. Ishizaki, S. Sato*, Chem. Letters, 1975, 123.
137. *А. Л. Лапидус, С. Д. Пирожков, А. А. Корякин*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 2814.
138. *Н. М. Богородская, Н. С. Имянитов*, Авт. свид. СССР № 555081 (1975); Бюлл. изобр., 1977, № 15, 66.
139. *Y. Sasaki, Y. Inoue, H. Hashimoto*, Chem. Commun., 1976, 15, 605.
140. *И. С. Коломников, Т. С. Лобеева, М. Е. Вольгин*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2329.
141. *H. Hashimoto, Y. Inoue*, Яп. пат. 76138614 (1975); С. А., 87, 67853 (1977).
142. *M. Kuraishi*, Яп. пат. 7714716 (1975); С. А., 87, 38889 (1977).
143. *Y. Kiso, K. Saeki*, Яп. пат. 7736617 (1973); С. А., 87, 84562 (1977).
144. Пат. ФРГ 2604054 (1975); С. А., 87, 139432 (1977).
145. *S. Enomoto*, Яп. пат. 49116007 (1974); Kagaku Kogio, 26, 6 (1975).
146. Яп. пат. 7436612; С. А., 81, 104782 (1974).
147. Яп. пат. 7486317; С. А., 82, 139385 (1975).
148. Яп. пат. 7456911; С. А., 81, 1047814 (1974).
149. Яп. пат. 74102611; С. А., 82, 86090 (1975).
150. Яп. пат. 7564213; С. А., 83, 192583 (1975).
151. Яп. пат. 7532124; С. А., 83, 78967 (1975).
152. Яп. пат. 7571625; С. А., 83, 178325 (1975).
153. Яп. пат. 7588004; С. А., 83, 178338 (1975).
154. Яп. пат. 7571627; С. А., 83, 192602 (1975).
155. *G. Bottaccio, M. Marchi, G. Chiusoli*, Gazz. Chem. Ital., 107, 499 (1977).
156. Яп. пат. 7300401 (1972); С. А., 78, 83830 (1973).
157. *J. Ratusky*, Пат. США 159614 (1975); С. А., 86, 1895337 (1977).
158. *J. Ratusky*, Пат. США 165862 (1975), С. А., 86, 189542 (1977).
159. Яп. пат. 7736670 (1976); С. А., 87, 135089 (1977).
160. *E. H. Boomer, H. E. Morris*, J. Am. Chem. Soc., 64, 407 (1932).
161. *Б. Н. Долгов, М. Н. Каргинский*, Хим. тверд. топл., 4, 69 (1933).
162. *V. N. Ipatieff, G. C. Monroe*, J. Am. Chem. Soc., 67, 2168 (1945).
163. *М. Г. Розенфельд, М. Т. Русов*, в сб. Катализ и катализаторы, «Наукова думка», Київ, т. 9, 1972, стр. 59.
164. *М. М. Караваев, А. П. Мастеров*, Производство метанола, М., 1973.
165. *Ю. Б. Каган, Л. Г. Либеров, Е. В. Слизинский, С. М. Локтев, Г. И. Лин, А. Я. Розовский, А. Н. Башкиров*, ДАН СССР, 221, 1093 (1975).
166. *S. Naito, O. Ogawa, M. Ichikawa, T. Tamari*, Chem. Commun., 1972, 1266.
167. *A. S. Lindsey, H. Jeskey*, Chem. Rev., 57, 583 (1957).
168. *I. Hirano, Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi*, 24, 1047 (1966).
169. *J. I. Inoue*, Chem. Ind., 1958, 228.
170. *I. Hirano*, Kogaku Kagaku Zasshi, 72, 692 (1969); 73, 742 (1970).
171. *C. M. Локтев*, Природа, 1956, № 6, 75.