

УДК 541.128 : 452.91 : 295.3 : 542.97 : 547.26.546.262

**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ КАРБОНИЛИРОВАНИЕМ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ И СПИРТОВ**

*Лапидус А. Л., Пирожков С. Д.*

Рассмотрены способы синтеза органических соединений путем карбонилирования ацетиленовых, диеновых и алкеновых углеводородов, а также спиртов в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов на основе металлов VIII группы и кислотных катализаторов. Приведены данные о синтезе непредельных и насыщенныхmono- и дикарбоновых кислот, их сложных эфиров, лактонов и кетонов из углеводородов и спиртов, а также об активности, селективности и стабильности каталитических систем в реакции карбонилирования.

Библиография — 256 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	197
II. Карбонилирование непредельных углеводородов . . . . .	198
III. Карбонилирование спиртов и эфиров . . . . .	219

**I. ВВЕДЕНИЕ**

В последние годы во всем мире существенно расширяются объемы производств, основанных на использовании оксида углерода. К наиболее крупнотоннажным процессам можно отнести синтез метанола и жидкого углеводородов из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  (синтез-газа), гидроформилирование олефинов и карбонилирование метанола с получением уксусной кислоты.

Развитие процессов, основанных на использовании окиси углерода, связано с рядом причин. Основной из них является необходимость использования новых альтернативных источников сырья. С 40-х годов нашего столетия главным сырьевым источником химической промышленности стала нефть, что привело к созданию самостоятельной области промышленности — нефтехимии. Однако в последние годы наметилась тенденция к снижению темпов добычи нефти, истощению основных нефтяных месторождений и перемещению главных центров нефтедобычи в СССР в районы Севера, Северо-Востока и Дальнего Востока. Эти обстоятельства привели к повышению стоимости работ по разведке, добыче и транспортировке нефти и, таким образом, к необходимости поиска путей для ее замены. Поскольку СССР обладает огромными запасами угля, сланцев и природного газа, весьма перспективна их углубленная химическая переработка с целью получения ценных органических соединений, производимых сейчас на основе нефти.

В частности, посредством карбонилирования могут быть получены карбоновые кислоты, оксикислоты, ангидриды кислот, лактоны, спирты, простые и сложные эфиры, альдегиды и кетоны.

Многие из этих реакций достаточно хорошо изучены, однако до сих пор в ряде случаев не созданы достаточно активные, селективные и стабильные каталитические системы, позволяющие обеспечить внедрение перспективных процессов в промышленность.

В данный обзор включены сведения о последних достижениях в области каталитических синтезов кислородсодержащих соединений каталитическим карбонилированием ацетиленов, диенов, олефинов и спиртов

в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов на основе металлов VIII группы Периодической системы или кислотных катализаторов.

## II. КАРБОНИЛИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

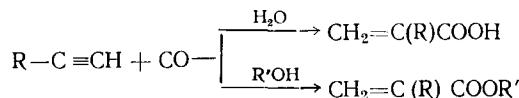
Карбонилированием ненасыщенных соединений, содержащих тройные, двойные или сопряженные связи, получают разнообразные карбонилсодержащие продукты, имеющие важное практическое значение. Интерес к этой реакции особенно возрос в последние годы в связи с необходимостью создания новых технологических методов синтеза ценных химических продуктов на основе природного газа и угля, из которых легко получаются смеси оксида углерода и водорода.

Реакциям карбонилирования непредельных соединений посвящен ряд монографий и обзоров [1–3]. Поэтому ниже будут рассмотрены лишь публикации последних лет, а также вопросы общего характера.

Возможность получения ацетиленовых углеводородов из ненефтяного сырья открывает хорошие перспективы для реализации процессов карбонилирования этих субстратов.

### 1. Карбонилирование ацетиленовых углеводородов

Карбонилирование ацетиленовых углеводородов обычно приводит к получению акриловой кислоты, ее производных и их сложных эфиров [4–20]:



Например, карбонилированием ацетилена в присутствии  $\text{H}_2\text{PdBr}_6$  получены смеси малеиновой и фумаровой кислот с выходом 35–40% [4]. Реакцию осуществляют при атмосферном давлении и температуре 35–40° С путем пропускания через солянокислый раствор смеси CO и  $\text{C}_2\text{H}_2$  (4 : 1). Образующаяся первоначально наряду с фумаровой малеиновая кислота затем полностью изомеризуется в фумаровую. При применении в качестве катализатора  $\text{PdBr}_2$  в смеси с окислителями ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ) из  $\text{C}_2\text{H}_2$  и его гомологов получают смесь фумаровой и малеиновой кислот и ангидрида малеиновой кислоты [5]. Из фенилакетилена в этих условиях получен ангидрид фенилмалеиновой кислоты.

Карбонилирование ацетилена и некоторых его гомологов в присутствии  $\text{Pd}$ -катализаторов в жидкой фазе, содержащей  $\text{HCl}$  и  $\text{HBr}$ , протекает с получением акриловой кислоты и ее сложных эфиров,  $\beta$ -хлоракриловой кислоты и ее сложных эфиров и подробно изучено в работах [6–12]. Из смеси  $\text{C}_2\text{H}_2$ —CO (4 : 1) в среде  $\text{HCl}$  в присутствии  $\text{PdCl}_2$ — $\text{HgCl}_2$  с добавками  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{FeCl}_3$  при 80,5° С и атмосферном давлении получена транс- $\beta$ -хлоракриловая кислота с выходом 62,5% [6]. В качестве побочных продуктов образуются винилхлорид и небольшие количества ацетальдегида.

Карбонилирование ацетилена протекает также в присутствии системы  $\text{PdBr}_2$ — $\text{HBr}$  — окислитель —  $\text{BiOH}$  с добавками  $\text{PPh}_3$ . В качестве окислителей используют  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{O}_2$ , хинон [7, 8]. Для повышения скорости реакции ее проводят в среде амидов карбоновых кислот [8].

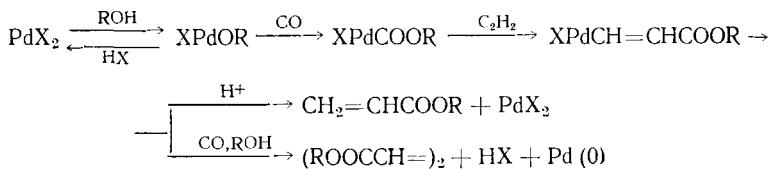
Скорость карбонилирования  $\text{C}_2\text{H}_2$  (70° С, атмосферное давление) при использовании катализитической системы  $\text{PdBr}_2$ — $\text{P}(\text{OPh})_3$ — $\text{HBr}$ — $\text{ROH}$  описывается уравнением [9]:

$$r = k_1 p_{\text{CO}} p_{\text{C}_2\text{H}_2} / [\text{H}^+] \times (1 + k_2 p_{\text{CO}} p_{\text{C}_2\text{H}_2} + k_3 p_{\text{C}_2\text{H}_2}),$$

где  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  — константы;  $p_{\text{CO}}$ ,  $p_{\text{C}_2\text{H}_2}$  — текущие парциальные давления окиси углерода, ацетилена соответственно.

В присутствии катализатора  $\text{PdI}_2$ — $\text{LiI}$ — $\text{HCl}$ — $\text{ROH}$  кинетика реакции карбонилирования ацетилена описывается более сложным уравнением.

Авторами [9] предложен «алкоголятный» механизм реакции:



Активность комплексов типа  $\text{Pd}\{\text{P}(\text{OR})_3\}\text{X}_2$  в реакции карбонилирования ацетилена в среде соляной кислоты и *n*-бутанола снижается в рядах:  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{SCN}^-$  и  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3 > \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 > \text{P}(\text{O-изо-}\text{C}_3\text{H}_7)_3$ . При проведении реакции в среде бромистоводородной кислоты наблюдаются противоположные последовательности. Добавка  $\text{LiI}$  в реакционную среду заметно повышает активность катализитической системы. Комплексы  $\text{Pd}$  с лигандами, находящимися в *транс*-положении, обладают более высокой активностью. Основным продуктом реакции карбонилирования ацетилена является моноэфир акриловой кислоты. Образования диэфиров дикарбоновой кислоты практически не наблюдается [10, 11].

Эффективным окислителем при использовании катализитической системы  $\text{PdI}_2\text{-LiI-HCl-BuOH}$  для карбонилирования  $\text{C}_2\text{H}_2$  с получением сложных эфиров акриловой, пропионовой, малеиновой, фумаровой и янтарной кислот является хинон. При этом за катализ ответствен  $\text{Pd}^{4+}$ . Активность комплексов  $\text{MPdI}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (где  $\text{M}=\text{Li}$  или  $\text{Cs}$ ) существенно выше, чем комплексов  $[\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}]_n$  и  $\text{Cs}[\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}_2]$  [8].

При карбонилировании метилацетилена в присутствии катализитической системы, содержащей  $\text{PdCl}_2$  и  $\text{HI}$ , в среде метанола и ацетона при  $50^\circ\text{C}$  и давлении 24 атм были получены метиловые эфиры метакриловой и кротоновой кислот с суммарными выходами 97,0 и 2,0% соответственно [12–14]. Реакция эффективно протекает не только в среде спирта, но и в среде других кислородсодержащих соединений, например, метил- и этилацетата, метилэтилкетона, тетрагидрофурана, диоксана, ацетона.

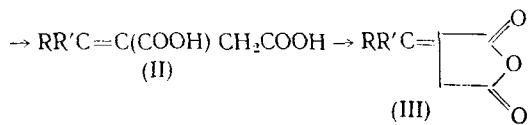
Карбонилирование ацетилена, метилацетилена, фенилацетилена и других алкил- либо арилацетиленов может быть осуществлено в присутствии широкого круга  $\text{Pd}$ -комплексных катализаторов, содержащих разные лиганды [15, 16]. Так, в присутствии  $\text{PdX}_2$ , где  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  при температурах  $0\text{--}70^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении и добавлении тиомочевины легко протекает взаимодействие  $\text{C}_2\text{H}_2$  с  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$ . В среде метанола и ацетона при  $15^\circ\text{C}$  из  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  ( $1:1:0,1$ ) в присутствии  $\text{PdCl}_2$  и тиомочевины образуется, главным образом, метиловый эфир малеиновой кислоты с небольшой примесью эфира фумаровой кислоты, а также диэфиров *цис*, *цис*-, *цис*, *транс*- и *транс*, *транс*-муконовых кислот [15].

Сложные эфиры малеиновой и фумаровой кислот получают из  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$  при  $20^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении в присутствии  $\text{PdCl}_2$  и этанола с добавками следующих аминокислот: *D*, *L*-трионина, *L*-глутаминовой кислоты, *D,L*-лизина· $\text{HCl}$ , *N*-метилглицина, *L*- $\alpha$ -аланина, *D,L*- $\beta$ -фенил- $\alpha$ -аланина и *D,L*-серина [16].

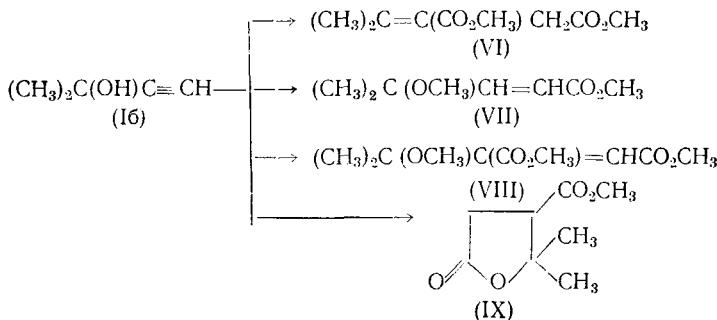
В реакции карбонилирования ацетилена эффективны такие  $\text{Ni}$ -катализаторы. В присутствии карбонила никеля в мягких условиях ( $70^\circ\text{C}$ , атмосферное давление) из 1,2-диацетоксибутана-3 в среде спирт – уксусная кислота (или спирт – бензол) образуется этиловый эфир 3,4-диацетокси-2-метиленмасляной кислоты, омылением которого получают ценный антибактериальный препарат – метиловый эфир  $\beta,\gamma$ -диокси- $\alpha$ -метиленмасляной кислоты [17].

Из ацетиленовых спиртов общей формулы  $\text{RR}'\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$  и оксида углерода карбонилированием под давлением в присутствии палладиевой черни и  $\text{HI}$  в бензole или в присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  с различными добавками были получены производные алкилиденянтарных кислот [18]. Реакция протекает по схеме

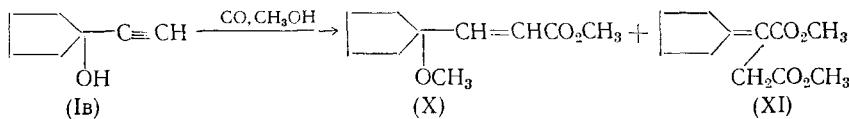




Карбонилирование спиртов (I<sub>b</sub>) и (I<sub>v</sub>) протекает специфично. Так, из (I<sub>b</sub>) получена смесь метоксиалифатических ненасыщенных кислот (VI), (VII) и (VIII), а также лактон (IX):



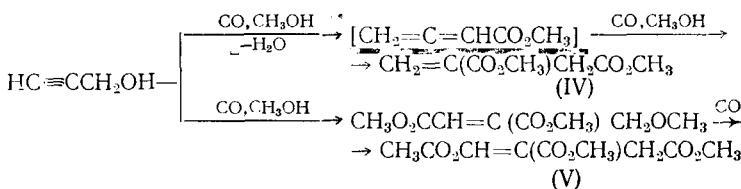
Карбонилирование (IV) приводит к образованию смеси метоксимоноэфира (X) и диэфира (XI):



Ацетиленовые спирты формулы (I), где  $R=R'=H$  (Ia),  $R=R'=CH_3$  (Ib),  $R+R'=(-CH_2)-$  (Ib) или  $R=CH_3$ ,  $R'=C_6H_5$  (Ig), при взаимодействии с CO под давлением 100 атм в среде бензола в присутствии Рд-черни и HI превращались в ангидриды соответствующих дикарбоновых кислот (II) (табл. 1).

При кипячении с водой ангидриды (IIIб – г) превращаются в соответствующие кислоты (IIб – г).

При карбонилировании (Ia) в среде метанола образуются диметилнитоконат(IV) и диметилаконитат(V) в соотношении 6:1 при суммарном выходе 35 %. Реакция протекает по схеме



При карбонилировании спирта (Iб) в присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  с различными добавками (см. табл. 2) образуются тетраконовый ангидрид

Таб. 1  
Карбонилирование ацетиленовых спиртов в среде бензола в присутствии  
Рd-черни и Hg [18]

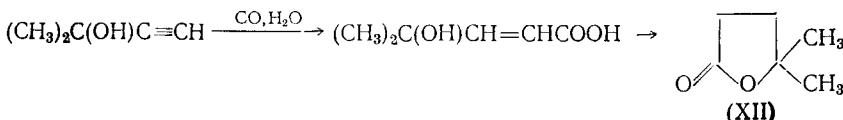
Ацетиленовый спирт	$T, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{CO}}, \text{ атм}$	$t, \text{ ч}$	Продукт реакции	Выход продукта реакции, %
(Ia)	30	20	4,5	смола	—
(Iб)	50	20	3,0	(IIIб)	45
(Iв)	70	50	5,0	(IIIв)	36
(Iг)	30	50	2,0	(IIIг)	51

Таблица 2

Карбонилирование диметилэтинилкарбинола (Iб) в присутствии Со-катализаторов (150° С, 100 атм CO) [18]

Каталитическая система	Суммарный выход (Iб), (VII) и (XII), %	Относительный выход, %		
		(Iб)	(VII)	(XII)
Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> + HI + CH <sub>3</sub> OH	53,4	42,1	50,4	7,5
Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> + HI + Py + CH <sub>3</sub> OH	49,2	25,6	32,3	42,1
Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	15,3	—	—	100,0
80,7% CoNaY (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =4,4)	58,3	28,8	47,9	23,3

(Iб) и диэфир (VII). В небольших количествах получен также 5,5-диметил- $\Delta^{3,4}$ -дигидрофуранон-2(XII) [18]:



Бутиловые эфиры акриловой и пропионовой кислот, диэфиры малеиновой и фумаровой кислот, а также эфиры кротоновой кислоты могут быть получены карбонилированием ацетилена в присутствии Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>X<sub>2</sub> (где  $n=2$  или 4, X=Cl или I) и HCl при 70° С и атмосферном давлении в жидкой фазе [19, 20]. В реакции используют смесь CO и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> состава 1 : 1. Регенерацию Pd проводят путем обработки реакционного раствора током сухого NH<sub>3</sub> с последующим выделением комплекса Pd посредством фильтрования. В указанных условиях суммарная скорость образования продуктов карбонилирования составляет 1,45 моль/л·ч [19].

Таким образом, карбонилированием ацетиленовых соединений и их гомологов можно получить разнообразныеmono-, ди- и трикарбоновые кислоты, их сложные эфиры, ангидриды, лактоны и циклические соединения. Однако промышленной реализации этих процессов препятствует, в первую очередь, недостаточно высокая активность и селективность предложенных каталитических систем.

Отметим также, что комплексы на основе благородных металлов VIII группы отличаются высокой стоимостью, а комплексы никеля весьма токсичны и летучи. Кроме того, применение гомогенных комплексных систем требует создания сложных схем регенерации.

## 2. Карбонилирование диенов

При взаимодействии диенов с оксидом углерода в водной или спиртовой среде обычно образуются ненасыщенные монокарбоновые кислоты, насыщенные дикарбоновые кислоты или их сложные эфиры, лактоны, моно- и поликетоны [1–3, 21]. В качестве субстратов в этой реакции чаще всего применяют бутадиен и его олигомеры, аллен, кетен, ди-, три- и олигомеры циклопентадиена.

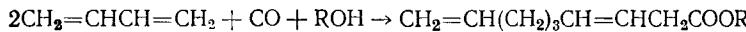
Карбонилирование простейшего диена – бутадиена-1,3 – в среде метил- или этилформиата протекает в мягких условиях (120°, 30 атм) с образованием, главным образом, сложного эфира пентен-3-овой кислоты [22]. В небольших количествах образуется сама пентен-3-овая кислота. В качестве катализатора используют карбонил кобальта с добавкой изохинолина. Селективность процесса возрастает при введении в зону реакции сокатализаторов-аминов с  $pK_a=3–11$ , а также при повышении температуры реакции до 140° и давления CO до ~900 атм [23]. Наличие примесей ацетиленовых углеводородов в бутадиене-1,3 снижает эффективность процесса. В присутствии Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> и пиридина из бутадиена-1,3, содержащего около 5% винилацетилена, CO и метанола при 135° С и давлении 900 атм получают метиловый эфир пентен-3-овой кислоты

с выходом 78%. Снижение содержания винилацетилена до 0,1% приводит к росту выхода этого продукта до 98%.

В присутствии каталитической системы  $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{--Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{--PPh}_3$  (110° С, 50 атм) из бутадиена-1,3, СО и изопропанола образуется смесь изопропиловых эфиров пентен-3-овой и нонадиен-3,8-овой кислот с выходами 26,0 и 13,5% соответственно [24]. Применение в процессе алифатических спиртов  $\text{C}_4\text{--C}_{12}$  позволяет регенерировать палладий на 90%.

Селективность карбонилирования бутадиена-1,3 с образованием эфиров пентен-3-овой кислоты возрастает при введении в зону реакции наряду с  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  смеси пиридина и изохинолина. В этих условиях при 100–140° С из бутадиена образуется главным образом лишь целевой продукт. Побочные соединения – 4-винилциклогексен, дигидропентан, метиловый эфир  $\alpha$ -метилглутаровой кислоты и бутенали – образуются в незначительных количествах [25].

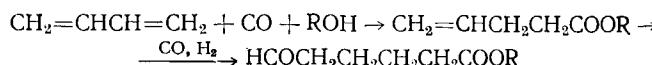
Предложен способ получения фениловых эфиров пентен-3- и пентен-2-овых кислот путем карбонилирования бутадиена-1,3 оксидом углерода в присутствии соединений формулы  $\text{HX}\cdot\text{C}_6\text{RR}'\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ , где  $\text{X}=\text{O, S}$ ;  $\text{R--R}'=\text{H}$ , алкил, аллоксил ( $\leqslant\text{C}_6$ ), циклоалкил, циклоаллоксил ( $\text{C}_3\text{--C}_{12}$ ), арил, арилоксил ( $\text{C}_6\text{--C}_{12}$ ), в присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  и азотсодержащих оснований с  $\text{pK}_a$  3–10, пиридина,  $\gamma$ -пиколина, изохинолина или их смесей [26]. Карбонилирование бутадиена сопровождается его димеризацией. В результате этого образуется сложный эфир нонадиен-3,8-овой кислоты:



Сопряженные реакции димеризации и карбонилирования предложено проводить в присутствии солей или комплексов Pd совместно с ацетатами Na, Li, K. Для стабилизации каталитических систем применяют арсины, стибины либо фосфины в среде алифатических, циклических или ароматических спиртов и гетероциклических соединений, содержащих атомы кислорода, серы и азота: ТГФ, тетрагидропиран, диоксан, лактоны, дикетоны, тетрагидротиофен, дibenзотиофен, бензодиоксол-1,3 и т. п. Так, из бутадиена, СО и изопропанола в присутствии  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  и  $\text{PPh}_3$  при температуре 110° С и давлении СО 50 атм за 18 ч образовывался изопропиловый эфир нонадиен-3,8-овой кислоты с выходом 85% [27].

Аллен карбонилируется в присутствии  $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{NiI}_2$  и  $\text{Et}_2\text{NH}$  в мягких условиях (20° С, 5–10 атм СО) [28]. При соотношении  $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{--NiI}_2$  и  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$  1:2 в среде ТГФ – эфир образуется смесь  $\text{Et}_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{NEt}_2$  и  $\text{Et}_2\text{NC}(\text{O})\text{C}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{NEt}_2$  с выходами 48 и 12%. При эквимолекулярном соотношении реагентов выходы этих продуктов составляют 67 и 0,9% соответственно. Их образование из аллена,  $\text{Et}_2\text{NH}$  и СО протекает через промежуточный интермедиат  $\text{Et}_2\text{NC}(\text{O})\cdot(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{NiI}(\text{Et}_2\text{NH})_n$  [28]. Взаимодействием кетена  $\text{CH}_2=\text{C=O}$  с СО в среде эфиров азотистой кислоты  $\text{RONO}$  в присутствии фосфинсодержащих комплексов  $\text{L}_2\text{MX}_2$  (где  $\text{M}=\text{Pt, Pd, Rh, Ru, Ir}$ , а  $\text{X}=\text{Cl, Br, I}$ ), галогенидов олова и четвертичных солей аммония  $\text{R}_4'\text{N}\cdot\text{X}$  получают алкиловые эфиры малоновой кислоты, которые находят применение в производстве малоновой и барбитуровой кислот и лекарственных веществ [29].

Разработан процесс получения формилвалериановой кислоты карбонилированием бутадиена-1,3 с последующим гидроформилированием образовавшегося на первой стадии эфира пентен-3-овой кислоты по схеме [30]



Первую стадию осуществляют при 135° С и давлении СО 900 атм, а вторую – при 120° С и 200 атм. Образующийся метиловый эфир формилвалериановой кислоты используют в производстве пластикаторов,  $\epsilon$ -капролактама,  $\epsilon$ -капролактона, гександиола и адипиновой кислоты.

Процесс селективного карбонилирования диенов, в частности, бутадиена-1,3 [31], можно осуществить в двухфазной системе, состоящей из слоя полярной жидкости (вода, MeCN, ДМФА, ДМСО, MeNO<sub>2</sub>, N-метилпирролидон, спирты C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) и слоя неполярной жидкости с диэлектрической постоянной  $\epsilon < 2,3$  (пентан, изопентан, гексан, изооктан, циклооктан, тетрадекан и т. д.). При этом в слое неполярных растворителей содержатся продукты реакции, а в слое полярных жидкостей — компоненты каталитической системы, возвращаемые в процесс. Катализаторами служат Pd и его соединения. Применяли Pd-катализаторы на носителях, промотированные N-, P-, As- и четвертичными аммониевыми соединениями, содержащими вещества, способные выделять в ходе реакции галоидводородные кислоты. Так, из бутадиена-1,3, CO и EtOH в присутствии (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>, Bu<sub>4</sub>NCl и 1-хлорбутена-2 (источник HCl) при 120°С и давлении 196 атм образуются этиловые эфиры пентеновых кислот с выходом 61,0%, а также смесь диэтилового эфира  $\alpha$ -метилглутаровой кислоты и этилового эфира нонадиен-3,8-овой кислоты. После обработки полученных продуктов смесью гексана и метанола из метанольной фазы извлекают компоненты каталитической системы, а из гексановой — продукты реакции.

Из бутадиена в присутствии комплексов Pd с фосфинами и тиола в качестве стабилизатора селективно получают эфиры нонадиен-3,8-овой кислоты [32]. Так, из бутадиена-1,3, CO и метанола в присутствии комплекса Pd(OAc)<sub>2</sub>·[P(изо-Pr)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> с добавкой P(изо-Pr)<sub>3</sub> и BuSH (стабилизатор) при 100°С и давлении 52,5 атм получен метиловый эфир нонадиен-3,8-овой кислоты с выходом 75%. В ходе реакции Pd-чернь не образуется, что свидетельствует о стабильности каталитического комплекса.

В условиях окислительного карбонилирования из бутадиена получены сложные эфиры бутен-2-дикарбоновой-1,2 кислоты. Реакцию осуществляют в присутствии O<sub>2</sub>, алcoxсициклоалканов и спиртов. Например, при обработке бутадиена смесью оксида углерода (7 атм) и O<sub>2</sub> (7 атм) в среде метанола и 1-метоксициклогексена в присутствии PdCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, LiCl при 100°С и давлении 126 атм за 2 ч был получен диметиловый эфир гексен-3-диоата с выходом 84% при конверсии диена 43% [33, 34].

Сложные эфиры пентен-3-овой кислоты получают из бутадиена, CO и O<sub>2</sub> в присутствии PdCl<sub>2</sub>—CuCl<sub>2</sub>, а также добавок PrCOONa и HC(OMe)<sub>3</sub>. Так, в среде PhCH<sub>2</sub>OH при давлении CO 144 атм и температуре 60°С образуется *транс*-(PhCH<sub>2</sub>OOCCCH<sub>2</sub>CH=) <sub>2</sub> с выходом ~80% [35].

Диэфиры пентен-3-овой кислоты получают и без доступа воды и воздуха в присутствии PdCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, солей щелочных или щелочно-земельных элементов. В результате взаимодействия бутадиена с CO в растворе безводного CuCl<sub>2</sub> в PhCH<sub>2</sub>OH, NaOOCPr и HC(OMe)<sub>3</sub> в присутствии PdCl<sub>2</sub> при температуре 60°С и давлении 3 атм образовывался диэфир *транс*-PhOOCCCH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>·COOPh [36]. Этот диэфир посредством омыления переводят в непредельную кислоту, которую затем гидрируют над Pd катализатором в адипиновую кислоту [36].

Селективность превращения бутадиена в диэфиры адипиновой кислоты повышается при использовании в качестве сокатализаторов Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> смеси двух аминов серии пиридинов, хиполинов, иногда замещенных алкилами C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub> или алкенилами либо алкарилами C<sub>7</sub>—C<sub>10</sub> или арилалкилами. В присутствии системы Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>—пиридин—изохинолин бутадиен взаимодействует с CO и MeOH, образуя диметиловый эфир адипиновой кислоты с селективностью 72,5% при 100%-ной конверсии диена. При использовании каталитической системы Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>—пиридин— $\beta$ -пиколин селективность реакции по целевому продукту равна 77,5% [37].

Предложена удобная технология получения диэфиров адипиновой кислоты по двустадийной схеме, где первой стадией является получение эфира пентен-3-овой кислоты, с использованием всех побочных продуктов реакции и регенерацией кобальта [38—41]. Катализатором служит

**система**  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  + пиридин (N-метилпиридин или N-метилдигидропиридин).

Синтез диметилового эфира бутан-1,4-дикарбоновой кислоты из бутадиена был усовершенствован путем введения операции охлаждения продуктов, получаемых на первой стадии в спиртовой фазе ( $\text{MeOH}$ ), до  $-5^\circ\text{C}$ . Вследствие этого образуются две фазы: в верхней собирается продукт реакции — метиловый эфир пентен-4-овой кислоты, а в нижней — водно-спиртовой — содержится до  $\sim 98\%$  Со катализатора, который направляется для использования во второй стадии карбонилирования [41].

Показано [42], что в реакции карбонилирования бутадиена оксидом углерода в спиртовой фазе ( $110^\circ\text{C}$ , 48 атм  $\text{CO}$ ) с образованием сложного эфира нонадиен-3,8-овой карбоновой кислоты эффективность катализитической системы  $\text{Pd}(\text{OAc})_2-\text{X}_2$  (где  $\text{X}$  — фосфин) в среде аминов — хинолина, лутидина,  $\text{N},\text{N}$ -диэтиланилина и лутидина-3,5 ( $\text{p}K_a < 7$ ) — возрастает с ростом основности фосфинов в ряду  $\text{P}(\text{OPh})_3 < \text{P}(n\text{-ClPh})_3 < \text{P}(\text{PPh}_3) < \text{P}(n\text{-MePh})_3 < \text{P}(n\text{-Bu})_3$ . В присутствии третичных аминов с  $\text{p}K_a > 7$  (N-метилморфолин,  $\text{N},\text{N}'$ -диметилпиридин,  $\text{N},\text{N}'$ -диметилпиперазин, N-метилимидазол и т. д.) выход целевого продукта снижается с 60–70 до 6–7%. Активность катализитической системы  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$  в среде аминов с  $\text{p}K_a < 7$  практически не изменяется после 32 циклов его использования, а селективность уменьшается примерно на 20%.

Строение и основность лигандов сильно влияют на процесс карбонилирования бутадиена. Для «сильных» лигандов ( $\text{p}K_a < 6$ ) желательное соотношение лиганд/ $\text{Pd}=1$ –3, а для «слабых» лигандов ( $\text{p}K_a > 6$ ) оно составляет 4–100. Из бутадиена,  $\text{CO}$  и метанола в присутствии  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $n\text{-Bu}_3\text{P}$  и  $(\text{CNCC}_2\text{H}_4)_3\text{P}$  при  $90^\circ$  и давлении  $\text{CO}$  35 атм в первой стадии за 2 ч и во 2-й стадии при  $110^\circ\text{C}$  в течение 4 ч получают метилнонадиен-3,8-оат с выходом 60% [43].

Разработан непрерывный способ получения диалкиладипинатов из бутадиена,  $\text{CO}$  и спиртов в присутствии катализитической системы  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ —Ру—изохинолин с добавкой гексана [44]. Первую стадию проводят при  $130^\circ$  и давлении  $\text{CO}$  300 атм, а вторую — при  $185^\circ$  и 300 атм. Селективность по диметиладипинату достигает 72,5%. В отсутствие гексана селективность составляет 66,4%.

Большой теоретический и практический интерес представляют исследования по карбонилированию циклических диенов (циклооктадиена-1,5 и циклододекатриена-1,5,9), получаемых из бутадиена в присутствии Ni-катализаторов.

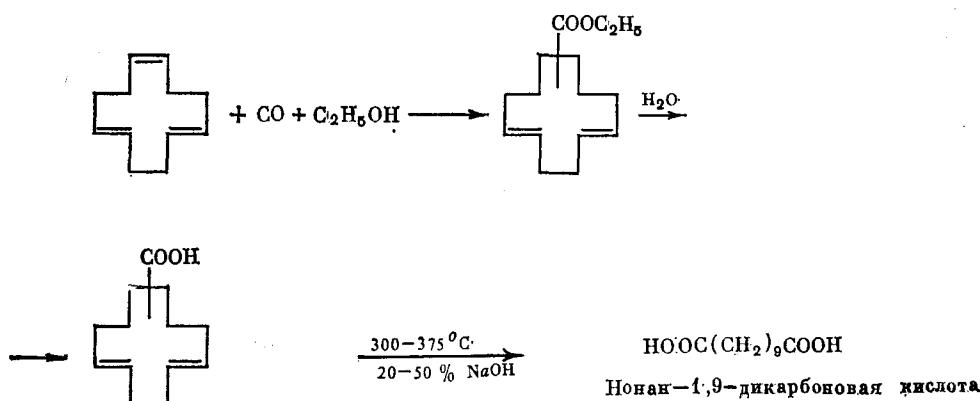
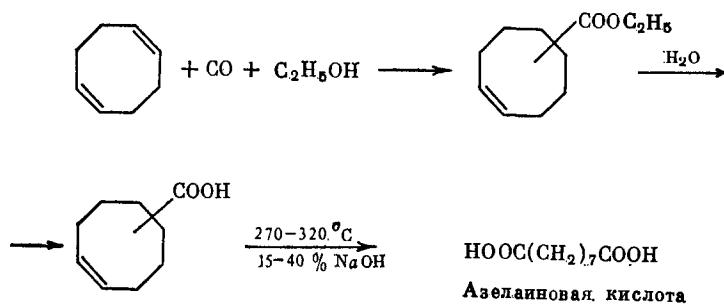
В [45, 46] предложен метод получения азеланиновой кислоты из циклооктадиена-1,5 и нона-1,9-дикарбоновой кислоты из циклододекатриена-1,5,9 путем карбонилирования диенов с образованием соответствующих сложных эфиров непредельных монокарбоновых кислот и последующим раскрытием кольца кипячением в  $\text{H}_2\text{O}$  растворах  $\text{NaOH}$  (с. 205).

Карбонилирование циклооктадиена-1,5 проводят в присутствии  $\text{Rh}(\text{OAc})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  или  $\text{Rh}_2\text{O}$ , используя смесь  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  состава 2 : 1–2 при  $70$ – $85^\circ\text{C}$  и давлении 55–80 атм [45], а циклододекатриена-1,5,9 карбонилируют при  $50$ – $60^\circ\text{C}$  и давлении 250–300 атм [46].

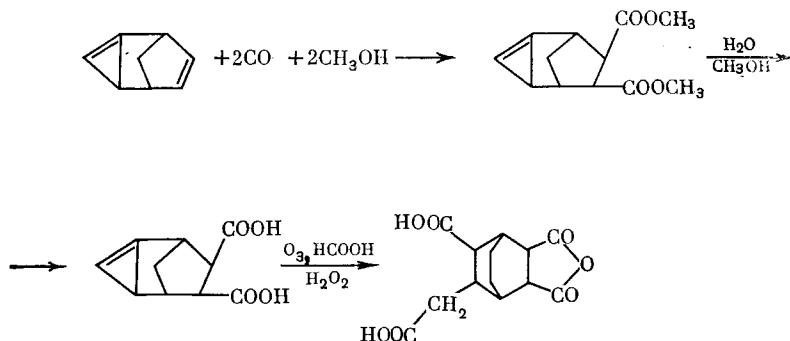
Карбонилированием циклооктадиена-1,5 в присутствии  $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{PPh}_3)_2$  и  $\text{AlCl}_3$ , в среде этанола при  $105$ – $108^\circ\text{C}$  и давлении 100 атм получен этиловый эфир циклооктен-4-карбоновой-1 кислоты с выходом до 85–90% [47].

Карбонилированием ди- и трициклопентадиенов получены ди-, три- и тетракарбоновые циклические кислоты или их ангидриды, находящие широкое применение в производстве пластификаторов, отвердителей эпоксидных смол, водорастворимых полиэфирных смол, чернил и красок для печатания и покрытий [48–51].

Из дициклопентадиена,  $\text{CO}$  и спирта в присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  и пиридинового основания (пиридин, николин и т. д.) получают с высоким выходом сложные эфиры дициклопентадиенкарбоновых кислот. Процесс проводят при давлении  $\text{CO}$  20–40 атм в две стадии: первая проте-



кает при 100–130° C, а вторая – при 140–160° [48]. Карбонилированием дициклопентадиена в присутствии  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  получают диметиловый эфир дициклопентендикарбоновой кислоты. Затем его гидролизом переводят в свободную кислоту, озонируют в среде муравьиной кислоты и окисляют в тетракарбоновую кислоту и далее ангидрид по схеме [49]:



Так называемые «смелообразные» карбоновые кислоты получают карбонилированием тримеров и тетрамеров циклопентадиена [50]. Так, при карбонилировании дициклопентадиена, имеющего норборнадиено-вую структуру, в присутствии катализитической системы  $\text{Co}_2(\text{CO})_8 +$  пиридин (50 атм CO, 80–140° C) в среде метанола получают метиловый эфир трициклоденкарбоновой кислоты и диметиловый эфир трициклодекан-дикарбоновой кислоты в соотношении 90 : 8 с общим выходом ~80%.

Алcoxикарбонилирование бутадиена проводят в среде изопропанола и в присутствии  $\text{PdCl}_2$  с добавками четвертичных солей соединения N, P и As [51]. Экстракция насыщенными углеводородами с добавкой тех же четвертичных солей позволяет селективно отделить метиловый эфир пентен-3-овой кислоты от палладиевого катализатора, содержащего

гося в спиртовом слое. Этим обеспечивается стабильность примененной катализитической системы. Процесс протекает с селективностью 93,2%. Эффективность карбонилирования тримера циклопентадиена повышается, если предварительно гидрировать часть тримеров или тетramerов циклопентадиена. При карбонилировании частично гидрированного тримера циклопентадиена в присутствии  $\text{NiI}_2\text{--H}_2\text{O}$  (220° С, 80 атм) были получены «смоляные» карбоновые кислоты с температурой размягчения 42° С.

При карбонилировании бутадиена-1,3 в присутствии  $\text{PdCl}_2$  с добавками четвертичных солей соединений N, P и As после введения в реакционную смесь *n*-октана и  $\text{Bu}_4\text{NCl}$  палладий на 99% переходит в фазу изопропанола. Удельная активность катализитической системы несколько возрастает при повторном ее использовании. Аналогичные результаты получены и при карбонилировании бутадиена в присутствии *бис*( $\pi$ -аллилпалладийхлорида) с добавками тех же солей и галоидоводородных кислот [52, 53].

В [54–56] предложено отделять продукты алcoxикарбонилирования диенов (в том числе бутадиена) в присутствии системы  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ –изохинолин отгонкой с последующим кипячением отделенного продукта в бензоле. После этого бензольный слой обрабатывают серной кислотой, а затем раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Степень извлечения кобальта составляет 99% [52]. Кобальт из продуктов реакции можно выделить также обработкой воздухом [53].

### 3. Карбонилирование олефинов

Взаимодействие олефинов с CO и  $\text{H}_2\text{O}$  приводит к образованию предельных карбоновых кислот линейного или разветвленного строения. При замене воды спиртом получают сложные эфиры карбоновых кислот. Строение образующихся кислот в первую очередь зависит от природы применяемых катализаторов, а также от условий их применения. В присутствии катализаторов на основе металлов VIII группы периодической системы образуются преимущественно смеси линейных и  $\alpha$ -метилразветвленных карбоновых кислот. При использовании кислотных катализаторов получают главным образом  $\alpha, \alpha$ -диалкилразветвленные карбоновые кислоты.

#### а) Карбонилирование олефинов в присутствии металлов VIII группы и комплексов на их основе

При карбонилировании этилена в присутствии комплексов металлов образуется пропионовая кислота [58]. Преимуществами этого метода являются одностадийность, высокая селективность и относительно мягкие условия проведения процесса. Пропионовая кислота – важный продукт, используемый для получения искусственных волокон, консервации сельскохозяйственных кормов, в производстве лекарственных и душистых соединений.

Процесс получения пропионовой кислоты карбонилированием этилена с выходом 95% реализован на катализаторе  $\text{Ni}(\text{OCOC}_2\text{H}_5)_2$  при 285° С и давлении 235 атм [57]. Никель в виде карбонила извлекают из реакционной смеси обработкой ее при температуре 70–80° С инертным газом, содержащим 3–10%  $\text{O}_2$ . Полученная кислота используется в хлебопекарной промышленности [58].

Для синтеза пропионовой кислоты из  $\text{C}_2\text{H}_4$ , CO и  $\text{H}_2\text{O}$  предложены эффективные контакты, созданные на основе смесей соединений Ni и Mo либо Ni и W [59]. Реакцию проводят в присутствии иодсодержащих промоторов, а также аминов или фосфинов. Из этилена (28 атм) и CO (28 атм) с добавкой  $\text{H}_2$  (3,5 атм) в присутствии  $\text{NiI}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  и  $\text{EtI}$  при 175° в среде водной пропионовой кислоты была получена пропионовая кислота с выходом 48,9%. В присутствии  $\text{NiI}_2$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  и  $\text{PPh}_3$  из

$C_2H_4$ , CO и  $H_2O$  также образуется пропионовая кислота с выходом 56% [60].

Наряду с гетерогенными Pd-катализаторами в реакции карбонилирования олефинов  $C_2$ – $C_4$  эффективны также гомогенные палладиевые системы [61–66]. Каталитические системы  $Pd(OAc)_2$ ,  $Pd(OAc)_2(PPh_3)_2$  и  $Pd[\text{поли}(2\text{-винилпиридин})]_2Cl_2$  активны и селективны в реакции карбонилирования этилена ( $170^\circ C$ , 100 атм,  $C_2H_4/CO=1$ ). Пропионовая кислота образуется с выходом 65–70% [61].

Реакцию осуществляют в среде уксусной или пропионовой кислот с добавлением солей металлов I–III, VI и VIII групп к кластеру  $Rh-Ru_3(CO)_{12}$  и комплексам на его основе. Максимальный выход метиловых эфиров масляных кислот наблюдается в смеси гексан – метanol – вода при  $180^\circ$ , начальном давлении 28 атм и концентрации воды 46,2 об.%. Добавление  $MoCl_6$  к катализатору вызывает возрастание активности системы. Методом УФ-спектроскопии показано, что изменение активности, по-видимому, связано с образованием аниона  $[Ru_3(CO)_{12-n}] \cdot \cdot Cl^n$ , стабилизированного ионом металла  $M^{n+}$  [62].

Карбонилирование олефинов может протекать на Pd-катализаторах, полученных методом пропитки или ионного обмена цеолитов [61, 63, 64]. Высококремнеземные цеолиты, содержащие в своем составе 0,5–1,0% Pd, проявляют в этой реакции высокую активность и селективность. Карбонилированием этилена в среде водной уксусной либо пропионовой кислот (140–190° C, 20–80 атм) была получена пропионовая кислота с селективностью 75–95%. Наряду с ней вследствие частичной гидратации  $C_2H_4$  образуется этанол, из которого при участии этилена получаются этилацетат, этилпропионат и диэтилкетон. Оптимальные условия для карбонилирования этилена создаются при температуре  $170^\circ C$  и давлении 60 атм. Предварительная обработка катализатора  $Pd/NaM$  последовательно воздухом ( $350^\circ C$ , 5 ч) и водородом ( $300^\circ C$ , 5 ч) повышает селективность образования пропионовой кислоты. Введение в цеолит Pt вместо Pd резко усиливает гидратацию этилена. Палладий-цеолитные контакты с модулем  $SiO_2/Al_2O_3 \geq 10$  стабильны в условиях карбонилирования. В присутствии 1,2 мас.%  $Pd/\text{ЦВК-1}^1$  (модуль=47) из  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$  и  $C_4H_8$ , CO и  $H_2O$  в оптимальных условиях ( $170^\circ C$ , начальное давление 60 атм, 3 ч) получены пропионовая, масляная и валериановая кислоты. При этом конверсия достигала 98%, а общая селективность образования этих трех кислот 90–98% [64].

Важное практическое значение имеет и получение циклоалканкарбоновых кислот из циклоолефинов, CO и  $H_2O$ . Эти кислоты применяют для синтеза лекарственных и медицинских препаратов. Гомогенные Pd катализаторы активны в реакциях карбонилирования циклопентена, циклогексена, смеси 1-метил-, 3-метил-, 4-метилцикlopентена и циклогексена на состава 60 : 14 : 13 : 13, а также 1-метилциклогексена, 4-метилциклогексена и 1-этилциклогексена с получением соответствующих карбоновых кислот [65]. Эффективность катализаторов снижается в ряду  $Pd_3(CO)_3(PPh_3) > Pd(PPh_3)_2(OAc)_2 > Pd(PPh_3)_2Cl_2 > Pd(OAc)_2 > PdCl_2$ .

Карбонилирование циклоолефинов в присутствии  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  проходит наиболее эффективно в среде уксусной кислоты. Из смеси 1-, 3-, 4-метилцикlopентенов и циклогексена образуются, главным образом, 2-метил- и 3-метилцикlopентанкарбоновые кислоты. Образование 1-метилцикlopентанкарбоновой-1 кислоты препятствуют стерические затруднения. Оптимальными для карбонилирования циклоолефинов являются температура  $150^\circ C$  и давление CO 50–100 атм. В этих условиях выход циклических карбоновых кислот составляет 80–90% [65].

Из олефинов, CO и  $H_2$  в спиртовой среде в присутствии карбонила CO с добавкой четвертичных аммониевых соединений были синтезированы с высокими выходами ацетали. Так, из додециена-1 и смеси CO с  $H_2$  (1 : 1) под давлением при  $110^\circ C$  в среде метанола, содержащего

<sup>1</sup> ЦВК — цеолит высококремнеземистый.

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$  и  $\text{PhCH}_2\text{N}^+\text{Me}_3\text{MeO}^-$ , получен с 90%-ной селективностью при конверсии 10% диметилацеталь тридеканаля [66].

Эфиры разветвленных карбоновых кислот были синтезированы карбонилированием  $\beta$ -алкилзамещенных  $\alpha$ -олефинов [67]: 2-этилпентена-1, гексена-1, гептена-1, 2-бутилоктена-1, 2-гексилдекена-1, 2-октилдекена-1, 2-гексадецилэйкозена-1 или 3-пропилгексена-1. Реакции проводили при 180–200°C и давлении CO с добавками  $\text{H}_2$  50–250 атм в присутствии Co-катализаторов, а также Ni-содержащих соединений и пиридиновых оснований в качестве промоторов. При карбонилировании 2-этилгексена-1 в присутствии лаурата Co и  $\gamma$ -пиколина (185°C, 180 атм) оксидом углерода с добавкой  $\text{H}_2$  (3,5 атм) в среде  $\text{CH}_3\text{OH}$  конверсия олефина составила 90%, а селективность по метиловым эфирам ионановых кислот 38%. Содержание в смеси метиловых эфиров различных кислот составило: 4-метилоктановой — 49,5, 6-метилоктановой — 17 и 3-этилгептановой — 18,5%. Получающиеся разветвленные карбоновые кислоты находят широкое применение в синтезе спиртов, аминов, ПАВ, эмульгаторов, пластификаторов и компонентов синтетических смазок.

В аналогичных условиях из олефинов, CO и спиртов в присутствии катализитической системы карбонил Co — пиридин (алкилпиридин) получена смесь сложных эфиров карбоновых кислот [68]. При их гидрировании на меднохромовом катализаторе (250–350 атм, 180–220°C) образуются спирты — полупродукты ПАВ. Так, при карбонилировании смеси  $\text{n}$ -ундекена,  $\text{n}$ -додецина и  $\text{n}$ -тридекена в среде метанола в присутствии карбонила кобальта и  $\gamma$ -пиколина получают смесь метиловых эфиров кислот  $\text{C}_{12}$  —  $\text{C}_{14}$ , которую гидрируют в соответствующие спирты  $\text{C}_{12}$  —  $\text{C}_{14}$  [68].

Синтез сложных эфиров линейных насыщенных эфиров карбоновых кислот карбонилированием  $\alpha$ -олефинов, сложных эфиров или ненасыщенных карбоновых кислот из диенов и ацетиленов проводят в присутствии комплексов палладия  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{PdXR}'$  (где R=алкил, оксиалкил, циклоалкил, диалкиламин, тиоалкил, тиоарил, замещенные или незамещенные арильными, пиперидиновыми, пирролидиновыми группами; R'=H, Cl, Br, алкил  $\text{C}_1$  —  $\text{C}_5$ , ацил  $\text{C}_2$  —  $\text{C}_4$ , аралкилы до  $\text{C}_{12}$ ) и промоторов — хлоридов Ti, Tl, Ni, Fe, Cu, Mn, Cr, Pd, Zn, Co либо Sn. При взаимодействии гексена-1 с CO (700 атм, 90°C) в присутствии  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  и  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в среде этанола образуются сложные эфиры кислот  $\text{C}_7$ , состоящие на 77% из линейного изомера [69, 70]. Конверсия гексена-1 достигает 86%. В среде водного ацетона (90°C, 100 атм) из гексена-1 в присутствии комплексной системы  $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2 \cdot \text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$  получают кислоты  $\text{C}_7$ , в том числе 90% энантовой кислоты [69, 70].

На комплексах Pd, содержащих пространственно затрудненные лиганды, с высокой селективностью в мягких условиях синтезированы сложные эфиры линейных карбоновых кислот [71]. Так, из гексена-1, CO и спирта в присутствии  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  и  $(\text{изо-Pr})_3\text{P}$  в среде ТГФ —  $(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$  (100°C, 50 атм) получены сложные эфиры изопропилтиола с линейной и  $\alpha$ -метилразветвленной кислотами  $\text{C}_7$  с выходами 78,8 и 7,1% соответственно.

Изомерный состав сложных эфиров, образующихся при карбометоксилировании гексена-1 в присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , сильно зависит от природы среды, влияющей также на скорости изомеризации и карбонилирования олефина. При мольном отношении метанола к гексену-1, равном 10, скорости изомеризации и карбонилирования гексена-1 в среде пиридина (175–190°C, 200–300 атм) соизмеримы. В среде толуола скорость изомеризации олефина выше скорости карбонилирования и вследствие этого в продуктах синтеза преобладают эфиры разветвленных кислот. Селективность образования эфира энантовой кислоты возрастает с понижением температуры и повышением давления CO [72].

Из  $\alpha$ -олефинов до  $\text{C}_{12}$ ,  $\text{C}_{13}$  сложные эфиры карбоновых кислот получают [73, 74] в присутствии катализитических систем на основе кобальта:  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{A}_3$  (где A=  $\text{Vl}_3\text{P}$ ,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_3\text{P}$ ,  $(\text{PhCH}_2)_3\text{P}$ , Py, пиколин или Alk—Py). В качестве лигандов также при-

меняют фосфины, фосфиноксиды, фосфиты общей формулы  $RR'P\text{HO}$ ,  $RR'POR^2$ ,  $RR'POC(\text{OH})R^2R^3$ , где  $R$ ,  $R'$ ,  $R^1$ ,  $R^2$  и  $R^3$  – это алкилы  $C_1$ – $C_{20}$ . Так, в присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  и  $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{POH}$  в среде додецилбензола из децена-1 (150° С, 70 атм,  $\text{H}_2/\text{CO}=1$  при общей конверсии олефина 97% получена смесь альдегидов и карбоновых кислот  $C_{13}$  в соотношении 10 : 1 [74].

Карбонилирование олефинов может быть осуществлено в трубчатом реакторе при 180° и давлении 170 атм в присутствии нафтената Со [75]. Происходило полное превращение олефина в сложные эфиры карбоновых кислот. При использовании смеси CO с 5–10%  $\text{H}_2$  из додециена-1 были получены метиловые эфиры кислот  $C_{13}$  с выходом 97%. В их числе 74% составляет эфир линейной кислоты; конверсия олефина 63%.

Комплексы Ni с третичными аминами, промотированные соединениями иода, также являются эффективными катализаторами карбонилирования  $\alpha$ -олефинов [76]. Так, при карбонилировании гексадецина-1 в присутствии системы  $\text{NiI}_2$  – Ру – НІ в водной среде (88 атм CO, 200° С) образуется смесь кислот  $C_{17}$  (выход 94%), содержащая 31,0 кислот линейного строения. Остальные кислоты (47,0, 13,0 и 9,0%) содержат метильную, этильную и пропильную группы в  $\alpha$ -положении к карбоксильной группе. Из крекинг-олефинов получены смеси насыщенных и непредельных карбоновых кислот, которые после гидрирования могут быть использованы в качестве ПАВ.

Синтез сложных эфиров карбоновых кислот осуществляют также карбонилированием олефинов в присутствии смеси соединений Ni и Mo, либо Ni и W, галогенного промотора и фосфор- или азотсодержащего основания [77]. При обработке  $\text{C}_2\text{H}_4$  оксидом углерода в среде, представляющей собой смесь метанола и этилпропионата, в присутствии системы  $\text{NiI}_2$  –  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  –  $\text{EtI}$  и  $\text{PPPh}_3$  (150–200° С, 10–100 атм CO), получают метилпропионат с высоким выходом.

Селективный синтез карбоновых кислот либо их сложных эфиров осуществлен карбонилированием олефинов в присутствии соединений Си с добавками соединений Pd, Rh, Ru, Ir или Со в среде протонных галоидоводородных кислот [78]. При взаимодействии децена-1 с CO и метанолом в присутствии  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{HCl}$  в мягких условиях селективно образовывался метилундеконоат.

Карбонилирование олефинов в среде спиртов или фенолов проводят также в мягких условиях (70–120° С, 1–40 атм CO) в присутствии комплексных соединений Pd, фосфинов и пероксидных соединений ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , надкислоты). Присутствие пероксидов облегчает координацию субстратов на комплексах Pd, а также способствует окислению фосфинов [79].

Селективность процесса карбонилирования пропилена и активность Ru – Fe-карбонильных кластеров повышается при добавлении к катализитической системе  $\text{CuCl}_2$ . Основными продуктами реакции являются метилбутират и масляная кислота [80].

Из олефинов и CO можно получить не только кислоты и их сложные эфиры, но и кетоны. На катализаторе, получаемом в результате быстрого термического разложения  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  на углеродном носителе, при 150° и атмосферном давлении из смеси  $\text{C}_2\text{H}_4$ , CO и  $\text{H}_2\text{O}$  образовывался диэтилкетон [81].

Кетоны были также синтезированы путем карбонилирования высших олефинов ( $\text{C}_3$ – $\text{C}_{20}$ ) в смеси с этиленом в присутствии  $\text{H}_2$  на Rh или Со-катализаторах при 150–250° С и давлении 150–350 атм в среде различных растворителей, в частности бутанола [82]. Мольное соотношение между катализатором и смесью этилена с высшим олефином должно составлять от 100 до 10 000, а между спиртом и олефином от 0,3 до 2,0. Так, при взаимодействии с CO этилена и пропилена в среде бутанола при давлении 120 атм образуется смесь кетонов  $\text{EtCOCHMe}_2$ ,  $\text{PrCOEt}$ ,  $(\text{MeCH})_2\text{CO}$ ,  $\text{PrCOCHMe}_2$  и  $\text{Pr}_2\text{CO}$ .

Кетоны получают также взаимодействием олефинов с CO и  $\text{H}_2\text{O}$  в присутствии карбонильных соединений Со и фосфинов. Например, при

взаимодействии  $C_3H_6$  с CO и  $H_2O$  в присутствии  $Co_2(CO)_8$  и  $Ph_2PCH_2PPh_2$  при  $165^\circ C$  и давлении 100 атм образовывалась смесь кетонов  $Pr_2CO$ ,  $(Me_2CH)_2CO$ ,  $\eta$ - $PrCOCHMe_2$  и  $PrCHO + Me_2CHCHO$  [83].

В реакции карбонилирования  $\alpha$ -олефинов активны гомогенные Pd катализаторы, нанесенные на полимеры. Так, из сополимера стирола с 1% дивинилбензола после бромирования и обработки  $LiPPh_2$  в среде ТГФ при взаимодействии с  $(PhCN)_2PdCl_2$  получали катализатор, в присутствии которого из пентена-1, стирола и CO ( $120^\circ C$ , 28 атм CO) образовывался этилгексаноат с селективностью 94% при конверсии олефина 26,3% [84].

Высокой активностью, селективностью и стабильностью при карбонилировании гексена-1 обладают Pd-анионитные контакты [85, 86], содержащие 0,4–0,75% Pd на отечественных анионитах АН-221, АН-251 и АН-511. Такие контакты могут использоваться многократно (до 10 раз), при этом в них сохраняется 0,35–0,4% Pd. Катализаторы с более высоким содержанием палладия менее стабильны. В оптимальных условиях ( $170^\circ C$ , 100 атм CO) образуются кислоты  $C_7$  с общим выходом 75–95%, селективность образования энантовой кислоты составляет 50–60% [86]. При добавлении к Pd-анионитным контактам (0,4% Pd/АН-221, 0,75% Pd/АН-511 и 0,4% Pd/АН-251) соединения  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  (атомное отношение Sn/Pd=5–30) селективность образования энантовой кислоты возрастает до 94,5% с одновременным снижением конверсии олефина до 30–35% [86].

В качестве катализаторов карбонилирования олефинов с образованием эфиров карбоновых кислот предложено применять биметаллические комплексы  $SnCl_2$  с карбонилами Cr, Mo или W (мольное отношение 1–1,5 : 1, температура  $150$ – $200^\circ C$ , давление CO 250–300 атм) [87]. Эти катализаторы менее токсичны, чем никелевые.

При карбонилировании изобутилена или изобутанола в присутствии системы  $Rh(PR_3)_2X_2$ , где X = Cl, Br, I или другой моновалентный анион, а R = илкил, арил или циклоалкил селективно образуется изовалериановая кислота. Такая реакция протекает, например, при взаимодействии изо- $C_4H_8$  с CO и  $H_2O$  при  $18$ – $20^\circ C$  и атмосферном давлении в присутствии  $RhCl_2[P(C_6H_{11})_3]_2$  [88]. Для синтеза изомасляной кислоты из пропилена, CO и  $H_2O$  предложено применять комплексы Pd с аминофосфиновыми и фосфиновыми лигандами [89]. Процесс протекает селективно при  $75$ – $150^\circ$  и давлении 20–350 атм. Из  $C_3H_6$ , CO и  $H_2O$  в присутствии  $Pd(OAc)_2$  и  $(Me_2N)_3P$  в среде уксусной кислоты и 38%-ной HCl ( $110^\circ C$ , 315 атм) изомасляная кислота образуется с выходом 79,5%.

Карбонилирование пропилена с образованием изомасляной кислоты и небольших количеств  $\eta$ -масляной кислоты, а также некоторых количеств  $(CH_3)_2CHCl$  осуществлено на катализаторе  $Pd(OAc)_2 - Ph_3As - HCl$  при  $75$ – $150^\circ C$  и давлении CO 20–50 атм [90].

Добавка  $\eta$ - $Pr_3N$  к  $Co_4(CO)_{12}$  повышает активность системы в реакции гидросилирирования  $\alpha$ -олефинов в 70 раз по сравнению с активностью  $Co_2(CO)_8$  [91].

Сложные эфиры изомасляной кислоты получают карбонилированием  $C_3H_6$  в присутствии  $Pd(PPh_3)_4$ ,  $PPh_3$  и  $CF_3SO_3H$  ( $105^\circ C$ , 138 атм) в среде спирта [92].

Карбоновые кислоты и их сложные эфиры образуются из олефинов  $C_{10}$ – $C_{20}$  или их смесей в присутствии катализатора  $Co_2(CO)_8$ –пиридин (или алкилпиридин) в среде карбоновой кислоты  $C_2$ – $C_{20}$  при давлении 200 атм и температуре  $150$ – $200^\circ C$  [93, 94]. Карбонилирование осуществляют в две стадии. Вначале реакцию ведут при  $220^\circ C$  и выход при этом составляет  $\sim 90\%$ . Вторую стадию, в которой выход кислот из олефинов равен 10–12%, проводят при  $180$ – $190^\circ C$ . Доля линейных кислот, образовавшихся в 1-й и 2-й стадиях, составляет 70–75% и 40–70% соответственно. Для повышения селективности образования линейных карбоновых кислот в зону реакции непрерывно подают воду. При карбонилировании смесей олефинов содержание в них  $\alpha$ -олефинов на 1-й и 2-й стадиях составляло 90 и 10,8% соответственно. Полученные карбоновые

кислоты находят применение в производстве пластмасс, смазочных материалов и ПАВ.

В [95–98] изучено карбонилирование  $\alpha$ -олефинов в присутствии гомогенных Pd-катализаторов при низком давлении CO или синтез-газа: На каталитической системе  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{--SnCl}_2$  в среде диоксана карбонилирование гептена-1 ( $185^\circ\text{C}$ , 20 атм,  $\text{CO}/\text{H}_2=1$ ) протекает с количественным выходом и селективностью образования октановой кислоты 85% [95].

При карбонилировании нонена-1 в присутствии системы  $\text{PdCl}_2\text{--}(\text{PPh}_3)_2\text{--PPh}_3$  в среде водного ацетона (объемное отношение ацетон : вода = 1 : 27, мольное отношение олефин : Pd = 117, 13 атм,  $90^\circ\text{C}$ , 6 ч) селективность образования каприновой кислоты увеличивается до 88% при росте отношения  $\text{PPh}_3/\text{Pd}$  до 15. В отсутствие  $\text{PPh}_3$  селективность не изменяется с ростом давления от 3 до 24 атм. Продуктами карбонилирования являются смесь каприновой и  $\alpha$ -метилпеларгоновой кислот, а также небольшое количество (~4%)  $\alpha$ -этилкаприловой кислоты.

Селективность образования линейной кислоты возрастает, когда давление CO при мольном отношении  $\text{PPh}_3/\text{Pd}=4,5$  снижается до 3 атм [96]. С увеличением концентрации воды в ацетоне общий выход карбоновых кислот уменьшается, а при объемном отношении ацетон/вода, равном 3, процесс карбонилирования прекращается.

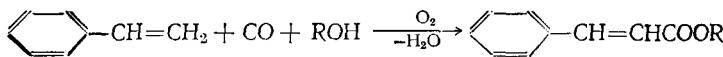
По-другому влияет давление CO на карбонилирование нонена-1 в присутствии той же каталитической системы  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  в среде ацетон – метanol. С ростом давления CO от 7 до 24 атм, а также при возрастании отношения  $\text{PPh}_3/\text{Pd}$  увеличивается выход метилкаприната [97].

Селективность образования октановой кислоты из гептена-1 в присутствии  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)\cdot\text{PR}_3$  (где R = арил, алкил) в среде диоксана возрастает с увеличением основности фосфинового лиганда [98].

Метиловые эфиры карбоновых кислот  $\text{C}_{12}\text{--C}_{17}$  получают карбонилированием олефинов  $\text{C}_{11}\text{--C}_{16}$  в среде метанола в присутствии каталитической системы  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  – пиридин – изохинолин при температуре  $140^\circ\text{C}$  и давлении CO 250–300 атм [99]. Так, из ундецена-1, CO и  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $140^\circ\text{C}$ , 300 атм) получают метилдодеканоат с селективностью 93%. Карбонильные соединения кобальта удаляют из продуктов реакции окислением их в жидкой фазе кислородом или воздухом при давлении 3 атм и температуре  $50^\circ\text{C}$ .

Высшие карбоновые кислоты  $\text{C}_{10}\text{--C}_{20}$  получают карбонилированием олефинов  $\text{C}_9\text{--C}_{19}$  в тех же условиях и с использованием того же катализатора, который описан в [99]. Процесс осуществляют в среде растворителя при сильном перемешивании реакционной смеси [100].

Описан синтез сложных эфиров коричной кислоты окислительным карбонилированием стирола [101–106]:



В качестве катализаторов применяют 2% Pd/C [101, 102], а также соединения Pd, Pt, Rh, Ir, Ru, Os или их смеси с соединениями  $\text{Cu}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{2+}$  [103, 104]. Используют также добавки третичных аминов или оснований – солей щелочных либо щелочно-земельных металлов органических или неорганических кислот. К соединениям металлов группы Pt можно добавлять алюминиевый порошок [105] и алифатические полiamины – этилендиамин, пиперазин и т. д. [106].

Сложные эфиры коричной кислоты, находящие широкое применение в производстве лекарственных и душистых веществ, средств защиты растений и светочувствительных смол, получают из стирола при парциальных давлениях  $\text{CO} \leq 18$  атм и  $\text{O}_2 \leq 7$  атм в среде спирта при  $120\text{--}170^\circ\text{C}$  [105]. Выход целевых продуктов составляет от 26 до 82,4% при конверсии стирола от 35 до 75,8%. Эффективными сокатализаторами процесса являются оксиды и ацетаты La, Nd, Ce, Eu, V и Рг. Атомные отношения Pd : Cu (или Pd : Fe) составляют от 1 : 10 до 1 : 30, а Cu : РЗЭ (или Fe : РЗЭ) от 1 : 0,1 до 1 : 50 [105].

При карбонилировании стирола в присутствии комплекса  $PdCl_2 \cdot (PPh_3)_2$  в диоксане с селективностью 99% образуется  $\alpha$ -фенилпропионовая кислота, при этом конверсия олефина составляет 93%. Замена оксида углерода на синтез-газ не изменяет общего выхода карбоновых кислот, однако вызывает возрастание селективности процесса в сторону образования  $\beta$ -фенилпропионовой кислоты [107].

Предложен улучшенный способ карбонилирования  $\alpha$ -олефинов, позволяющий получать карбоновые кислоты либо их сложные эфиры с повышенным содержанием линейных продуктов при 80–120° С [108]. Для этого используют  $Pd$ -сульфокислотные катализаторы, в качестве промоторов применяют фосфины с добавками перфторсульфокислот ( $CF_3SO_3H$ ,  $C_2H_5SO_3H$ ,  $C_4H_9SO_3H$ ,  $C_8H_{17}SO_3H$ ) и полимерных перфторсульфокислот с молекулярным весом выше 5000. Так, при карбонилировании пропилена в среде метанола в присутствии  $Pd(PPh_3)_4$ ,  $PPh_3$  и добавок  $CF_3SO_3H$  (молекулярное отношение  $Pd/CF_3SO_3H = 1/2$ , 105° С, 138 атм CO, 2 ч) образуются метиловые эфиры масляных кислот с выходом 53,4%. Селективность образования эфира  $\alpha$ -масляной кислоты составляет 69,2%. Увеличение количества добавки  $CF_3SO_3H$  приводит к повышению конверсии пропилена в эфиры масляных кислот до 92,5%.

В мягких условиях протекает гидрокарбоксилирование  $\alpha$ -олефинов или диолефинов в присутствии  $PdCl_2 \cdot CuCl_2$  и  $O_2$  в среде спирта с добавкой газообразного  $HCl$  [109]. Образуются, главным образом, сложные эфиры разветвленных карбоновых кислот. Олефины с внутренней двойной связью образуют сложные эфиры карбоновых кислот, разветвленных по тому атому углерода, который расположен ближе к концу углеродной цепи. Так, из октадиена-1,7 образуется  $CH_3O_2CCH(CH_3) \cdot (CH_2)_4CH(CH_3)CO_2CH_3$  с количественным выходом. Циклические олефины также легко вступают в реакцию карбонилирования [109].

Созданы катализитические системы на основе  $Co_2(CO)_8$  и алкилпиридинов (исключая пиридины с орто-заместителем), способные селективно карбонилировать олефины с внутренней двойной связью (например, додецины) с получением карбоновых кислот линейного строения [110, 111]. В условиях реакции (180° С, соотношение между промотором и катализатором 10 : 1, 180 атм CO) протекает изомеризация исходных олефинов с внутренней двойной связью в  $\alpha$ -олефины, которые и подвергаются карбонилированию. Исходные  $\alpha$ -олефины получают дегидрохлорированием хлорированных парафинов. Процесс можно осуществлять в присутствии парафинов (до 75%) и оксида углерода с содержанием  $H_2$  до 10%. Кобальтовый катализатор применяют обычно в виде ацетата, нафтената, 2-этилгексаноата или стеарата, которые превращаются в карбонил кобальта, а промоторами служат  $\beta$ - или  $\gamma$ -пиколины, 3,4- или 3,5-лутидины либо этилпиридины в количестве 3–25 молей на моль кобальтового соединения. Так, при карбонилировании смеси додецинов в присутствии нафтената Co и  $\gamma$ -пиколина (мольное отношение 1 : 10) в среде метанола (180° С, 180 атм CO, 2%  $H_2$  в CO) образуется смесь метиловых эфиров тридекановых кислот с выходом 60% и селективностью по линейному изомеру 74%. Карбонил кобальта удаляют из продуктов реакции обработкой воздухом при 40–60° С, выделяя оксиды Co, возвращаемые в цикл. Процесс осуществляют в непрерывном режиме [111].

Селективное гидрокарбометоксилирование высших олефинов протекает при высоком мольном отношении алкилпиридинов к Co катализатору (10–100). В противном случае резко возрастает выход эфиров разветвленных карбоновых кислот. Производительность описанных выше катализитических систем составляет 300–500 г эфира на литр реакционного раствора в час. Расчеты показали экономичность данного способа получения эфиров и кислот линейного строения [112].

Для снижения выхода высококипящих продуктов предложено либо удалять воду из исходных реагентов азеотропной разгонкой [113], либо заменять большие количества алкилпиридинов высококипящими остатками, выделяемыми при отгонке продуктов реакции [114]. Селективное карбометоксилирование  $\alpha$ -олефинов и алкиленнитрилов предложено про-

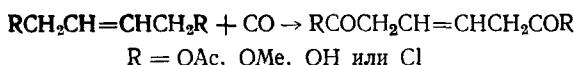
водить в присутствии Со катализаторов с добавками соединений рутения и третичных азотсодержащих оснований [115]. В присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , изохинолина и  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ -гексен-1 в среде метанола селективно превращается в метиловый эфир энантовой кислоты.

Диалкилкетоны можно получить из этилена (или пропилена), CO и  $\text{H}_2$  в присутствии катализитической системы  $\text{Pd}(\text{OAc})_2-\text{PPh}_3$  в мягких условиях ( $30-70^\circ\text{C}$ , 1 атм) в среде водной трифторуксусной кислоты [116]. В небольших количествах образуются масляная кислота, масляный альдегид, парафины и  $\text{CO}_2$ . Скорость реакции и изомерный состав диалкилкетонов зависит от концентрации воды в реакционной смеси. При содержании воды менее 5 об. % из  $\text{C}_5\text{H}_6$ , CO и  $\text{H}_2$  образуется смесь 2,4-диметилпентанона-3, 2-метилгексанона-3 и гептанона-4 в соотношении 1 : 2 : 1. При концентрации воды 25–30 об. % это соотношение изменяется до 1 : 5 : 1. Предполагают, что синтез кетонов протекает через промежуточное образование гидридных комплексов  $\text{Pd}-\text{H}$ , образующихся в результате гетеролитического захвата водорода палладиевым комплексом.

Предложен способ карбонилирования олеиновых соединений в мягких условиях в присутствии Со-катализатора и дизамещенных фосфинов  $\text{RR}'-\text{P}\text{H}$  в качестве промоторов [117]. Катализитическую систему отделяют от продуктов реакции (кислот или эфиров) путем отгонки последних.

Сложные эфиры пентен-3-овой кислоты, которые являются промежуточными продуктами при получении диэфиров адипиновой кислоты, синтезируют из бутадиена, CO и спиртов в присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , промоторированного пиридином, хинолином, изохинолином, как незамещенными, так и замещенными алкилами или алкенилами  $\text{C}_1-\text{C}_6$ , арилами, арил-алкилами либо алкиларилами  $\text{C}_7-\text{C}_{10}$  [118]. Процесс проводят в присутствии ингибиторов полимеризации  $\text{Ph}_2\text{NH}$ ,  $(\text{Ph})(\text{Me})\text{NH}$ ,  $\text{N},\text{N}'$ -тетраэтил-*n*-фенилендиамина,  $\text{N},\text{N}'$ -ди- $\beta$ -нафтил-*n*-фенилендиамина, бензохинона, антрахинона или хлорамина. Так, из бутадиена, CO и метанола в присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , пиридина и  $\text{N},\text{N}'$ -ди- $\beta$ -нафтил-*n*-фенилендиамина ( $120^\circ\text{C}$ , 300 атм CO, 1,5 ч) образуется с селективностью **98,5%** метиловый эфир пентен-3-овой кислоты. Конверсия диолефина составляет 99,5%.

В присутствии катализатора  $\text{PdCl}_2$  реакция карбонилирования дизамещенного бутена-2 протекает с образованием диэфира ненасыщенной дикарбоновой кислоты  $\text{C}_6$ :



Селективность реакции возрастает в присутствии полярных и неосновных растворителей [119].

Сложные эфиры дикарбоновых кислот получают при обработке оксидом углерода ненасыщенных карбоновых кислот  $\text{C}_5-\text{C}_{15}$  в присутствии спиртов  $\text{C}_1-\text{C}_3$ , используя в качестве катализатора карбонил кобальта с добавками воды (до 50 % от количества спирта) и алканов для отделения продуктов реакции от катализатора. Так, при взаимодействии метилового эфира трицикло[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]-декен-3 (или -4), 8(или -9)-карбоновой кислоты с CO (100 атм,  $160^\circ\text{C}$ ) в присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  в среде водного метанола с добавкой циклогексана образуется с выходом 79,3 % диметиловый эфир трицикло[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]-декановой кислоты [120].

Наряду с олефинами в реакцию карбонилирования вступают и другие ненасыщенные соединения. Описан ряд процессов карбонилирования непредельных спиртов с образованием лактонов [121] в присутствии  $\text{PdCl}_2$ , CO,  $\text{O}_2$  и концентрированного HCl в среде сухого ТГФ при комнатной температуре и атмосферном давлении. Например, бутен-3-ол с выходом 60 % превращается в  $\alpha$ -метил- $\gamma$ -бутиrolактон, а 2-метилбутен-3-ол-1 – в смесь *транс*- и *цис*-2,3-диметил- $\gamma$ -лактонов состава 2 : 1. Пентен-4-ол-1 превращается в  $\alpha$ -метил- $\beta$ -валеролактон с выходом 75 %. В присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  из предельных спиртов образуются соответст-

вующие лактоны с выходом от 3 до 51 %. Процесс протекает в довольно жестких условиях, при температуре 240 °C и давлении CO 900 атм.

Диэфиры янтарной кислоты получены карбонилированием сложных эфиров акриловой кислоты в присутствии Co-содержащих катализаторов и пиридинов. Так, при взаимодействии метилакрилата с CO и метанолом в присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ —Ру в среде толуола (130 °C, 120–130 атм CO) образуется диметилсукцинат с выходом 94,2 %. Аналогично получают дибутил- и дициклогексилсукцинаты с выходом 91,2 и 90,0 % соответственно [122].

При карбометоксилировании 3-( $\beta$ -цианэтокси)пропилена (110–120 °C, 200 атм CO) в присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  добавление пиридина и  $\text{CH}_3\text{ONa}$  не влияет на скорость реакции либо снижает ее [123]. При этом селективность образования метил-4-( $\beta$ -цианэтокси)бутирата возрастает с 52 до 60–70 %, а селективность метил-(3- $\beta$ -цианэтокси)изобутирата с 1,7 до 3,3 %. Добавка  $\text{PdCl}_2$  к  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  в отсутствие пиридина повышает скорость реакции в 10 раз, а в его присутствии – в 15–17 раз. Аналогично влияет добавка  $\text{PdCl}_2$  в присутствии пиридина на карбонилирование пропилена (140–160 °C, 200 атм CO). Эффективное воздействие на процесс карбонилирования оказывает введение до 7,5 %  $\text{H}_2$  в оксид углерода. Добавление  $\text{PdCl}_2$  к  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  влияет также на карбонилирование ацетонитрила (140 °C, 200 атм CO,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ —Ру в соотношении 1 : 2): наблюдается увеличение конверсии ацетонитрила с 28 до 80 % при одновременном росте выхода  $\gamma$ -,  $\beta$ - и  $\alpha$ -метицианобутиратов с 18,0, 3,4 и 4,9 % до 52,0, 8,8 и 17,0 % соответственно [123].

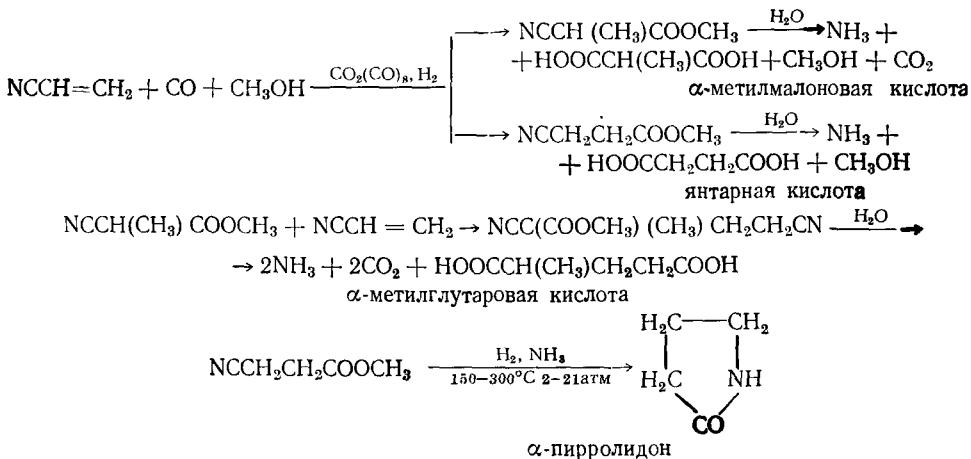
Описан процесс карбонилирования CN-содержащих олеиновых углеводородов с получением сложных эфиров соответствующих карбоновых кислот [124–128] – исходных веществ для синтеза аминокислот, которые находят широкое применение в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и биологии. Эффективными катализаторами являются комплексы на основе Co, Pd и Ru. Так, при карбонилировании ацетонитрила в присутствии карбонилов Co или Ru и полиаминов [поли(винилпирролидона)] в качестве лигандов образуется метиловый эфир  $\alpha$ -цианопропионовой кислоты с выходом 55,4 % [124].

Кобальтовые катализаторы промотируют оксидом  $\gamma$ -пиколина [125], а также оксидами различными замещенными пиридинами [126]. В качестве заместителей могут выступать не только алкильные или оксиалкильные группы, но и группы  $(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ ,  $(\text{CH}_2)_n\text{OR}$ ,  $(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$  либо  $(\text{CH}_2)_n\text{COOR}$  [125]. Эффективными лигандами являются не только оксиды пиридинов, но и оксиды фосфинов, сульфидов или сульфоны [126]. Карбонилирование ненасыщенных соединений проводят в среде нитрилов или динитрилов. При карбонилировании ацетонитрила (97,5 °C, 70 атм, CO/ $\text{H}_2$  = 1), в присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  и оксида  $\gamma$ -пиколина в среде адиподинитрила с добавками  $\text{CH}_3\text{OH}$  конверсия составила 84,4 %, причем смесь продуктов на 97,5 % состояла из метилового эфира  $\gamma$ -цианопропионовой кислоты [127, 128]. Каталитическую систему экстрагируют из реакционной смеси 4-х кратным избытком алканов  $\text{C}_5$  –  $\text{C}_8$  и вновь возвращают в реакционный цикл.

Предложен способ селективного получения изомасляной кислоты карбонилированием пропилена в присутствии каталитической системы, содержащей соединения  $\text{Pd}^{2+}$ , а также соединения мышьяка в среде неорганических кислот  $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или  $\text{HBF}_4$  [129]. При карбонилировании пропилена в автоклаве с остеклованными стенками (105 °C, 60 атм CO, 1,5 ч) в присутствии  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{AsPh}_3$  и  $\text{HCl}$  (мольное отношение 1 : 40 : 90) в среде водной изомасляной кислоты образуется изомасляная кислота с селективностью 74,9 % при 100 % -ной конверсии олефина.

Сложные эфиры  $\delta$ -циановалериановой кислоты получают с выходом 75 % карбонилированием 3-цианобутена-1 в среде спирта и ацетона (160 °C, 200 атм CO) в присутствии каталитической системы  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ —Ру [130].

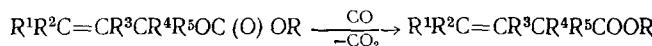
Описан процесс карбонилирования ацетонитрила в присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  с получением метиловых эфиров  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -цианоуксусной и  $\beta$ -цианопропионовой кислот (120–140° С, 260–300 атм,  $\text{CO}/\text{H}_2=8–10$ ) [131]. При их гидролизе образуются соответственно метилмалоновая и янтарная кислоты. Цианоэтилированием метилового эфира  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -цианоуксусной кислоты получают  $\text{NCC}(\text{COOCH}_3)(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ , который посредством гидролиза переводят в  $\alpha$ -метилглутаровую кислоту. При гидрировании эфира  $\beta$ -цианопропионовой кислоты образуется  $\alpha$ -пирролидон с выходом 95–98 %. Реакции протекают по схемам:



Карбонилированием нитрила *цикло*-пентена-2 в присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (180° С, 310 атм) в среде смеси тетраметиленсульфона и метанола получают метиловый эфир 5-циановалериановой кислоты с селективностью 92 % при конверсии исходного соединения 92 % [132].

Из виниловых эфиров карбоновых кислот в присутствии  $\text{Pd}(\text{PR}_3)_4$  в избытке  $\text{PR}_3$  ( $\text{R}$  – ароматический радикал) образуются  $\alpha$ -ацилоксипропионовые кислоты, которые при гидролизе дают молочную кислоту [133]. Особенностью процесса является строгое дозирование воды, необходимой для образования продукта, концентрация ее в смеси составляет ~1,0 мас. %. При карбонилировании винилацетата (150° С, 49 атм  $\text{CO}$ , концентрация  $\text{H}_2\text{O}$  0,9 %) в присутствии  $[(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{PdCl}]_2$  и  $\text{PPh}_3$  в среде масляной кислоты образуется  $\alpha$ -ацетоксипропионовая кислота с селективностью 67 % при 96 %-ной конверсии винилацетата [133].

Карбонилирование алкенилалкилкарбонатов в присутствии комплексов палладия приводит к получению алкиловых эфиров  $\beta, \gamma$ -ненасыщенных карбоновых кислот [134]. Реакция протекает по уравнению:



В качестве катализаторов используют  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})_2$  и  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  в среде инертного растворителя (спирта, ТГФ) или без него. При взаимодействии пропен-2-илметилкарбоната с оксидом углерода (100° С, 70 атм  $\text{CO}$ ) в присутствии  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  и  $\text{PPh}_3$  с количественным выходом образуется метиловый эфир бутен-3-овой кислоты [134].

Аналогичным способом получают метиловый эфир пентен-3-овой кислоты из 2-бутенилметилкарбоната, этиловый эфир гептен-3-овой кислоты из 2-гексенилэтилкарбоната и метиловый эфир 4,8-диметилнонадиен-3,7-овой кислоты из бутадиена [134].

Предложены эффективные способы карбонилирования и регенерации Со-пиридиновых катализаторов, применяемых для получения сложных эфиров полиолов с карбоновыми кислотами из  $\alpha$ -олефинов  $\text{C}_3$  –  $\text{C}_{30}$  (180–185° С, 200 атм  $\text{CO}$ ) [135–137].

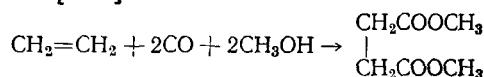
Для синтеза метилового эфира пентен-3-овой кислоты из бутадиена успешно применяют комплекс  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  – изохинолин в среде ароматического углеводорода и спирта [138, 139]. Так, из бутадиена и оксида

углерода (содержащего 3%  $H_2$ ) в среде бензола, изохинолина и метанола (123° С, 300 атм CO) в присутствии  $Co_2(CO)_8$  получен метилпентен-3-онат с высоким выходом. Катализатор регенерируют путем ступенчатой отгонки из реакционной смеси бензола, изохинолина, метанола и метилпентен-3-оната. Затем, после обработки остатка водными растворами неорганических кислот  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  (5%-ный избыток по отношению к Co), осаждают карбонат Co водным раствором  $Na_2CO_3$ .

Предложен способ синтеза сложных эфиров дикарбоновых кислот, в том числе адипиновой, карбонилированием эфиров насыщенных кислот [140, 141] в условиях, аналогичных описанным в [138, 139]. При карбонилировании метилового эфира бутен-2-овой кислоты в среде метанола и изохинолина в присутствии  $Co_2(CO)_8$  (160° С, 200 атм, CO содержит 0,7%  $H_2$ ) получают с выходом 77,9% эфиры насыщенных кислот, состоящие на 77% из  $(CH_2)_3(COOMe)_2$ , на 18% из смеси  $MeOCO-CH_2CH(Me)COOMe$  и  $MeOCOCH(Et)COOMe$  и на 5% из  $C_7H_7COOMe$ . Подобным образом получают с высоким выходом сложные эфиры других дикарбоновых кислот, преимущественно линейного строения [141]. Из метилового эфира пентен-3-овой кислоты, CO и метанола был получен диметиладипинат с выходом 81,8%, содержание в смеси эфира пентановой кислоты не превышало 3,8% [142].

Карбонилирование метилового эфира пентен-3-овой кислоты в среде ароматических углеводородов при условии, что мольное соотношение между третичным азотсодержащим основанием и соединением Co составляет от 2 до 25, приводит к образованию диметиладипината с выходом 96,3% [143]. Методом карбонилирования в присутствии  $CoS$  и третичных аминов (185° С, 200 атм CO) из метилового эфира пентен-3-овой кислоты был получен диметиладипинат с выходом 70,5%. При этом  $CoS$  легко выделяется и может быть использован повторно [144].

Предложен способ синтеза эфиров янтарной кислоты из  $C_2H_4$ , CO и спирта в присутствии комплексов металлов платиновой группы с добавками солей Fe, Cu, Co и таких аминокислот как глицин, аланин, валин, фенилаланин и т. д. [145]. Например, из смеси  $C_2H_4$  с CO в составе 1 : 1 при общем давлении 80 атм ( $PdCl_2$  глицин, 100° С) в среде метанола образуется диметилсукцинат. В ходе реакции протекает двойное карбонилирование этилена [146]:



### б) Карбонилирование олефинов в присутствии кислотных катализаторов

Применение в качестве катализаторов органических или неорганических кислот или комплексов кислотного характера позволяет получить путем карбонилирования непредельных соединений (олефинов, диенов) продукты, имеющие разветвление в  $\alpha$ -положении относительно функциональной группы [1, 3]. Обычно карбонилирование проводят при температурах 20–125° С и давлениях CO до 200 атм. Катализаторами служат  $H_2SO_4$ , HF,  $H_3PO_4$ ,  $AlCl_3$ ,  $SbF_5$ ,  $HSO_2Cl$ ,  $FSO_2Cl$ ,  $BF_3$ ,  $BF_3 \cdot nROH$ ,  $BF_3 \cdot nH_2O$ ,  $BF_3 \cdot nRCOOH$  ( $n=1$  или 2) и т. д. [147–153].

Карбонилирование  $\alpha$ -олефинов  $C_{20}-C_{24}$  или их смесей осуществляют в концентрированной  $H_2SO_4$  при 10–35° С и давлении CO 35–140 атм [147]. Олефины перед подачей в реактор расплавляют, однако температуру в реакторе поддерживают ниже температуры плавления олефина, что позволяет увеличить время контакта олефина с катализатором и повысить селективность процесса. Так, при постепенном добавлении к интенсивно перемешиваемой концентрированной  $H_2SO_4$  нагретого до 45° С эйкозена-1 под давлением CO 94 атм образуется кислота  $C_{21}$  с выходом 82,1%.

При мольном соотношении между  $H_2SO_4$ , этилформиатом и гексанолом-1 10 : 4 : 1 суммарный выход этиловых эфиров и самих кислот до-

стигал 65–75% [149]. На соотношение сложных эфиров и кислот в продуктах синтеза влияют температура, соотношение компонентов и концентрация  $H_2SO_4$ . Из циклогексанола образуются, главным образом, этиловые эфиры 1-метилциклогексанкарбоновой и циклогексанкарбоновой кислот [150]. Суммарный выход сложных эфиров и кислот, получаемых в соотношении 2–3 : 1, составлял 65–75%.

При карбонилировании разветвленных и линейных олефинов (2-метилбутена-2,2-метилпентена-2, смесей ди- и триизобутиленов, а также гексена-1 и гептена-1) в присутствии  $BF_3 \cdot H_2O$  и этилформиата при атмосферном давлении и температуре 20–90°C образуются этиловые эфиры соответствующих кислот и непосредственно кислоты с суммарными выходами от 50 до 90%. При оптимальной температуре карбонилирования 50°C максимальные выходы этиловых эфиров кислот и самих кислот из гексена-1 и гептена-1 составили 51 и 50% соответственно [151].

Карбонилированием изо- и  $\alpha$ -олефинов  $C_6$ – $C_{12}$  оксидом углерода при 30° и атмосферном давлении в присутствии каталитических систем 97%  $H_2SO_4 + Ag_2O$  (или  $Cu_2O$ ) и  $(BF_3 \cdot H_2O)(BF_3 \cdot H_3PO_4) + Cu_2O$  получены соответствующие карбоновые кислоты с выходами 45–85% [152].

Механизм карбонилирования олефинов и спиртов в присутствии указанных катализаторов изучен в [153]. Активность катализаторов возрастает с повышением их кислотности по Гамметту ( $H_0$ ) :  $BF_3 \cdot H_2O$  (–11,40) >  $H_2SO_4$  (–10,65) >  $(BF_3 \cdot H_2O)(BF_3 \cdot H_3PO_4)$  (–10,00) >  $H_3PO_4$  (–5,18). Реакционная способность олефинов нормального строения ниже, чем разветвленных, а селективность образования карбоновых кислот или их сложных эфиров выше для линейных  $\alpha$ -олефинов. Реакционная способность спиртов возрастает с переходом от первичных к вторичным и далее к третичным спиртам. Выходы карбоновых кислот максимальны при оптимальных скоростях стадий протонирования субстратов и присоединения CO к образовавшимся карбоний-ионам (стадии ацилирования). Этот вывод справедлив и в случае проведения реакции карбонилирования олефинов и спиртов в присутствии катализаторов  $H_2SO_4$ ,  $BF_3 \cdot H_2O$  и  $(BF_3 \cdot H_2O)(BF_3 \cdot H_3PO_4)$  с добавками  $Cu_2O$  и  $Ag_2O$ . Карбонилирование протекает по схеме:



Протонирование субстратов обеспечивается наличием кислотного компонента, а активация CO — промежуточным образованием в процессе карбонилов  $Cu^+$  или  $Ag^+$ . Активация оксида углерода в случае использования карбонилирующего агента — этилформиата — происходит на стадии разложения последнего с образованием CO *in situ*.

При карбонилировании пропилена в присутствии  $BF_3 \cdot CH_3OH$  (50°C, 60 атм) образуется главным образом метилизобутират с небольшим количеством метилдиметилвалериата и метилнеодеканоата [154]. Эффективным катализатором этого процесса является комплекс  $BF_3 \cdot CH_3OH$  с добавками  $Cu_2O$  или  $Ag_2O$ . При карбонилировании дизобутилена оксидом углерода под давлением образуются с высокими выходами смеси эфиров кислот  $C_6$ – $C_{11}$  [155]. Аналогично из  $C_3H_6$ , CO и  $H_2O$  в присутствии  $BF_3 \cdot (CH_3)_2CHCOOCH_3$ ,  $BF_3 \cdot CH_3OH$  и  $BF_3 \cdot H_2O$  образуется метилизобутират [156].

Одним из важнейших целевых продуктов карбонилирования олефинов в присутствии кислотных катализаторов является изомасляная кислота либо ее эфиры — промежуточные соединения синтеза акриловой кислоты или метилметакрилата.

При использовании смеси метанола, метилизобутирата и  $\text{Cu}_2\text{O}$  в мольном отношении 31,2 : 97,5 : 1 в присутствии  $\text{BF}_3$  (50°С, 49 атм CO) с последующей подачей в реактор пропилена получают метилизобутират с 99%-ным выходом [157].

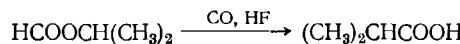
Карбонилирование пропилена ведут в 15-кратном избытке HF (30°С, 340 атм CO, 30 мин), после чего HF отгоняют и направляют на стадию карбонилирования [158, 159]. Полученный фторангидрид изомасляной кислоты подвергают гидролизу (мольное отношение фторангидрида к воде 1 : 0,2–0,4) при –40°С в присутствии акцептора HF(NaF). Из образовавшейся равновесной смеси ангидрида изомасляной кислоты, фторангидрида кислоты и  $\text{NaHF}_2$  последний отделяют центрифугированием, а оставшуюся смесь ангидрида и фторангидрида разгоняют. Фторангидрид кислоты возвращают на стадию гидролиза,  $\text{NaHF}_2$  разлагают до  $\text{NaF}$  и HF, которые направляют соответственно на стадии гидролиза и карбонилирования. Селективность образования ангидрида изомасляной кислоты близка к 100%.

Фторангидрид изомасляной кислоты получают карбонилированием изопропилхлорида в присутствии избытка HF (20–80°С, 50 атм CO), и затем гидролизуют водой с образованием изомасляной кислоты [160]:



Разработан непрерывный способ получения фторангидридов кислот, в частности, изобутирилфторида, из  $\text{C}_3\text{H}_6$ , CO и HF путем их эффективного смешивания в турбулентном смесителе (30–80°С, 196 атм CO) [161]. Конверсия  $\text{C}_3\text{H}_6$  достигает 100%, селективность образования изобутирилфторида около 90%.

Изомасляную кислоту можно получать с выходом 98% изомеризацией изопропилформиата в присутствии HF [162]:



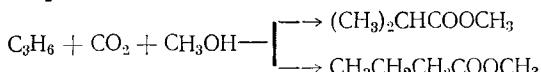
Предложен способ получения изомасляной кислоты и ее эфиров карбонилированием пропилена в автоклаве с высокоскоростной мешалкой при содержании спирта или воды в реакционной смеси не более 2 мол. % [163]. Мольное отношение  $\text{H}_2\text{O}$  (спирт) :  $\text{C}_3\text{H}_6$  : HF : CO = 0,96 : 1 : 10 : 1,5. Процесс осуществляют в непрерывном режиме при температуре 100–140°С и давлении 80–140 атм. Процесс протекает в жидкой фазе, а продукты реакции – фторангидрид изомасляной кислоты и изопропиловый эфир изомасляной кислоты – легко выделяются при дросселировании до 1–4 атм. При этом HF, изопропилфторид, изопропиловый спирт и диизопропиловый эфир переходят в газовую фазу и возвращаются в процесс. Фторангидрид и изопропиловый эфир изомасляной кислоты гидролизуют, HF и изопропиловый спирт возвращают в цикл, а изомасляную кислоту подвергают дальнейшей очистке методом двойной ректификации. Общий выход кислоты превышает 90%, а селективность ее образования 93%.

Предложен также усовершенствованный вариант этого процесса [164]. Реакцию проводят при 70°С, 120 атм CO, время пребывания  $\text{C}_3\text{H}_6$  в реакторе составляет 5 мин. При мольном отношении  $\text{C}_3\text{H}_6$  : HF = 1 : 20 выход и селективность образования фторангидрида изомасляной кислоты достигают соответственно 95 и 96,5%. Особенностью этого процесса является то, что карбонилирование  $\text{C}_3\text{H}_6$  или *изо*-PrF проводят в среде полигалогензамещенного алкана (лучше 1,1,2,2-тетрахлорэтана) с образованием 2-х фазной системы с HF. Предложен метод получения фторангидрида изомасляной кислоты путем пропускания смеси HF, CO и  $\text{C}_3\text{H}_6$  (мольное отношение 40 : 13 : 1) через трубчатый реактор (35,7 атм, 20°С) при времени контакта 1–2 мин [165–167]. Выход фторангидрида изомасляной кислоты равен при этом 90%.

Карбоновые кислоты можно получать карбонилированием олефинов в присутствии каталитической системы HF :  $\text{BF}_3$  :  $\text{H}_2\text{O}$  (5,1 : 1 : 1,1) при

температуре 60° С и давлении 7,5 атм [168]. Контакт между реагентами создается мешалкой, делающей 1000 об/мин. Этот способ пригоден и для карбонилирования спиртов. В указанных условиях за 45 мин из изобутилового спирта образуется триметилуксусная кислота с 88% -ным выходом.

При взаимодействии C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>OH в присутствии RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (давление CO<sub>2</sub> при 20° С 45 атм температура реакции 215° С, 20 ч) в среде ацетона образуется смесь метилизобутират и метилбутират 1 : 1 с выходом 32% [169]:

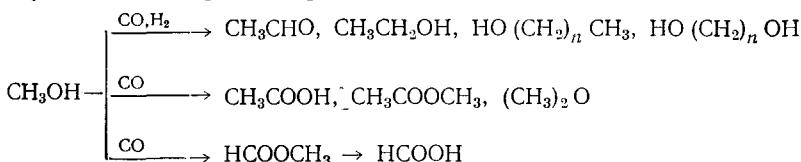


На катализаторе HF–BF<sub>3</sub> осуществлено карбонилирование ароматических углеводородов с получением альдегидов [170]. Этим способом можно карбонилировать этилбензол, кумол, ксиол, мезитилен, динзопропилбензол, дифенил, нафталин, дибензил, изобутилбензол, тетралин, толуол. В мягких условиях (20° С, 10–15 атм) из толуола и CO в присутствии каталитической системы HF–BF<sub>3</sub> в аппаратуре, изготовленной из сплавов меди, был селективно получен *n*-толуиловый альдегид с выходом 98%. Разработан непрерывный способ осуществления процесса.

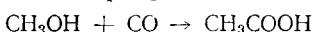
Разветвленные в положении  $\alpha,\alpha$  карбоновые кислоты, получаемые описанными выше методами, находят широкое применение при изготовлении синтетических смазочных материалов, отличающихся высокой химической и термической стабильностью [171], в качестве моющих средств, ингибиторов коррозии [172], инсектицидов, парфюмерных средств, консервантов и антигрибковых препаратов [173].

### III. КАРБОНИЛИРОВАНИЕ СПИРТОВ

Карбонилированием спиртов можно получать многие ценные химические продукты, находящие широкое применение в промышленности, сельском хозяйстве, медицине. Из простейшего спирта – метанола в зависимости от условий проведения процесса и применяемого катализатора образуются самые разнообразные соединения.



Перспективность процессов карбонилирования спиртов подтверждается широким распространением в промышленности разработанного фирмой «Монсанто» способа получения уксусной кислоты из метанола с использованием Rh-катализатора [1, 3]:



В будущем возможно осуществление синтеза гликолей (этиленгликоля) из CO и H<sub>2</sub>, получение этанола гомологизацией метанола и т. д. Возрастает число публикаций по исследованию реакции гомологизации спиртов, кислот, сложных эфиров и олефинов взаимодействием последних с CO и H<sub>2</sub>. О перспективах использования реакций карбонилирования спиртов можно судить по публикациям [174–180].

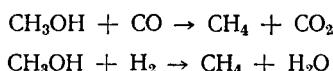
Ниже будут рассмотрены сведения по карбонилированию метанола, некоторых его гомологов и производных в условиях гомогенного и гетерогенного катализа.

В последние годы много внимания уделяют не только созданию катализаторов, но и выявлению механизма реакций карбонилирования спиртов [179, 180].

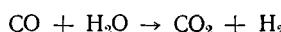
Наиболее эффективными катализаторами карбонилирования метанола с образованием уксусной кислоты являются комплексы родия. Со-

единения  $\text{Co}$  менее селективны и менее активны. Комплексы  $\text{Rh}$  с монодентатными лигандами более активны, чем с бидентатными лигандами. Бидентатные комплексы проявляют пониженную активность на начальной стадии процесса. Однаковая скорость карбонилирования, достигаемая при использовании  $\text{RhCl}_3$  и фосфиновых комплексов  $\text{Rh}^+$ , свидетельствует о близости природы каталитически активных частиц, образующихся из указанных соединений в ходе процесса [180].

Полагают, что комплексы  $\text{Rh}$  более селективны, чем каталитические системы на основе  $\text{Ir}$  [181]. Селективность образования уксусной кислоты при карбонилировании метанола на  $\text{Rh}$ -системах приближается к 99 %. При использовании  $\text{Ir}$ -контактов селективность не превышает 90 %, что связано с протеканием побочных реакций образования метана:



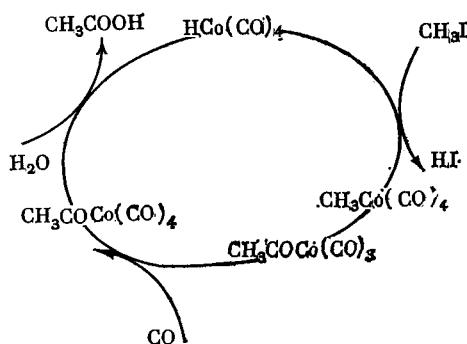
Их доля возрастает при высоких давлениях оксида углерода и низком содержании воды в системе. Увеличение концентрации  $\text{I}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$  способствует протеканию реакции конверсии водяного газа:



В присутствии  $\text{Rh}$  катализатора доля превращения  $\text{CO}$  по этой реакции практически не превышает 10 %.

При использовании  $\text{Rh}$  и  $\text{Ir}$  катализаторов особенно важную роль играет промотор  $\text{CH}_3\text{I}$ . Скорость карбонилирования метанола пропорциональна концентрациям  $\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{Rh}$  и не зависит от концентраций метанола, оксида углерода и уксусной кислоты. В случае комплексов  $\text{Ir}$  скорость реакции описывается более сложной зависимостью и в значительной мере определяется составом каталитической системы и условиями осуществления процесса. Лимитирующей стадией процесса в присутствии  $\text{Rh}$  и  $\text{Ir}$  катализаторов является окислительное присоединение  $\text{CH}_3\text{I}$  к каталитически активным частицам  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$  и  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$  соответственно [181].

Кобальтовые катализаторы менее селективны в процессе карбонилирования метанола потому, что ответственный за катализ гидрокарбонил кобальта  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ , кроме того катализирует и побочные реакции: гомологизацию метанола до этанола, реакцию водяного газа, этерификации и т. п., что резко снижает селективность процесса [181]. Каталитический цикл процесса карбонилирования метанола в присутствии  $\text{Co}$ -катализатора представляется ниже приведенной схемой [182]:



В реакциях карбонилирования спиртов и сложных эфиров проявляют активность также соединения  $\text{Ru}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Cu}$  [182].

Применение  $\text{CH}_3\text{Br}$  вместо  $\text{CH}_3\text{I}$  в качестве промотора  $\text{Rh}$  катализатора снижает скорость карбонилирования метанола с образованием уксусной кислоты примерно в 10 раз [181].

Запатентован сопряженный процесс карбонилирования смесей метанола и этилена с образованием смеси уксусной и пропионовой кислот [183]. Процесс осуществляют в присутствии промышленной каталитиче-

ской системы, в состав которой входят  $\text{RhCl}_3$ ,  $\text{HI}$  и  $\text{CH}_3\text{I}$ . Реакция про- текает при  $185^\circ\text{C}$  и давлении  $\text{CO}$  2 атм. Скорость образования уксусной кислоты описывается уравнением

$$r = 5 \cdot 10^{10} e^{-7830/T} [\text{Rh}] [\text{I}^-] \text{ моль AcOH/л} \cdot \text{ч}$$

где  $[\text{Rh}]$  и  $[\text{I}^-]$  – концентрации соответственно родия и  $\text{I}^-$  в растворе.

В качестве катализаторов карбонилирования метанола с образова- нием метилацетата применяют кластеры  $\text{Co}$  и  $\text{Fe}$  общей формулы  $\text{M}[\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}]$  или  $\text{M}[\text{CoFe}_3(\text{CO})_{13}]$ , где  $\text{M}$  – это атом водорода, катион щелочного или щелочно-земельного металла, остаток азотсодер- жащего гетероциклического соединения  $\text{C}_3 - \text{C}_9$ ,  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$  либо чет- вертичное  $\text{N}$ -,  $\text{P}$ - или  $\text{As}$ -содержащее основание [184]. Процесс проте- кает в присутствии иодсодержащего промотора. Катализатор может также образовываться *in situ* из карбонилов  $\text{Co}$  и  $\text{Fe}$  в присутствии  $\text{M}^+$ . Способ позволяет с высокой селективностью получать ацетальдегид при соотношении  $\text{H}_2 : \text{CO} = 1 : 1$  и температуре  $140 - 200^\circ\text{C}$ . При мольном от- ношении  $\text{H}_2 : \text{CO} = 1,5 - 3$  и температуре  $200 - 220^\circ\text{C}$  образуется этанол. Карбонилирование метанола в присутствии  $\text{Bu}_4\text{N} \cdot [\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}]$  и  $\text{CH}_3\text{I}$  (мольное отношение  $\text{MeI}/(\text{Fe} + \text{CO}) = 4$ ) при давлении смеси  $\text{CO}$  с  $\text{H}_2$  состава  $1 : 1$  270 атм и температуре  $180^\circ\text{C}$  приводит к образованию ацетальдегида и ацетала альдегида с выходами 62 и 18% соответ- венно [184].

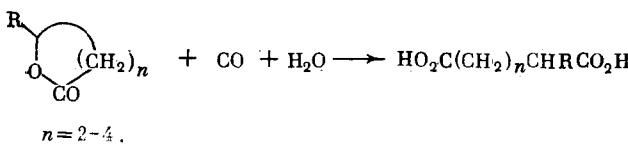
Эффективными катализаторами карбонилирования и гидроформи- лирования являются комплексы  $\text{R}_2\text{Mg}[\text{Fe}(\text{CO})_{12}\text{C}_5\text{H}_5]_2$  и  $\text{R}_4\text{Mg}[\text{Co}(\text{CO})_3 \cdot \text{PBu}_3]_2$ , в присутствии которых метанол превращается в метилацетат с выходом 37% ( $120^\circ\text{C}$ , 56 атм  $\text{CO}$ ) [185].

Чтобы снизить концентрацию алкилгалогенида (до 0,3 мол/ч) и, та- ким образом, ослабить коррозионные свойства среды, процесс карбонилирования метанола с образованием уксусной кислоты или метилацетата рекомендуют проводить с добавлением к системе иодсодержащих четвертичных фосфониевых солей типа  $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{I}^-$  [186].

Уксусную кислоту с выходом 88,2% получают карбонилированием метанола оксидом углерода при давлении 10 атм и температуре  $200^\circ\text{C}$  в присутствии катализатора, приготовленного из 5 мас. частей графита, 1 мас. части  $\text{RhCl}_3$  и 1 мас. части  $\text{IrCl}_3$  [187]. Уксусная кислота обра- зуется также из смеси  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  ( $1 : 1$ ) в присутствии карбонилов  $\text{Co}$  и  $\text{Ru}$  и применяемых в качестве промоторов аминов, фосфинов, арсинов, стибнов, висмутинов и галогенсодержащих соединений. Так, при вза- имодействии  $\text{CO}$  с  $\text{H}_2$  в автоклаве (280 атм,  $220^\circ\text{C}$ ) в присутствии  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{PPh}_3$  и  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6](\text{Ph})_3\text{P}^+\text{Br}^-$  в кислотной среде образуется смесь уксусной кислоты, метилацетата, этилацетата и спир- тов  $\text{C}_1 - \text{C}_3$  (74,5, 1,5, 15,5 и 8,5% вес. соответственно) [188].

В среде апротонных диполярных растворителей (простые или слож- ные эфиры, полиэфиры, сульфоны или амиды) из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  в присутствии растворимого соединения  $\text{Hf}$  образуется главным образом уксусная кислота с примесью пропионовой [189].

Дикарбоновые кислоты легко образуются при карбонилировании лактонов в мягких условиях (40 атм  $\text{CO}$ ,  $180^\circ\text{C}$ ) [190, 191]:



При карбонилировании  $\gamma$ -валеролактона в присутствии  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$  и воды в среде капроновой кислоты была получена смесь 2-метил- глутаровой и адипиновой кислот с выходами 65,2 и 20,3% соответ- венно [190].

Дикарбоновые кислоты образуются с высокой селективностью при карбонилировании гликолей, в которых группы  $\text{OH}$  находятся не у со-

седних атомов углерода. Так, при взаимодействии бутандиола-1,4 в среде AcOH в присутствии  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{CO})\text{Cl}]_2$  и  $\text{CH}_3\text{I}$  ( $175^\circ\text{C}$ , 49 атм CO) образуется адипиновая кислота с выходом 74,0%. Ароматический гликоль – резорцин – и *n*-фенилендиодид образовывали изофталевую и терефталевую кислоты с общим выходом 15,0% [192].

Значительной активностью в синтезе уксусной кислоты из CO и  $\text{H}_2$  обладают биметаллические катализаторы Rh–Fe, Rh–Mn, Rh–Mn–Cl, Rh–Ru и Rh–Cr [193]. Уксусная кислота селективно образуется также при карбонилировании метанола в присутствии комплексов  $\text{Rh}–\text{RM}(\text{Z})\cdot\cdot[(\text{O})_n\text{R}^1]\cdot(\text{O})_m\text{R}^2$  (где  $\text{M}=\text{P}$ , As, Sb;  $\text{Z}=\text{O}$ , S, Se;  $\text{R}=\text{H}$  алкил; при  $n=m=0,1$   $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{OH}$ , а при  $n=m=0$   $\text{MR}^1\text{R}^2$  представляет собой гетероцикл)  $\text{RhCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{Ph}_3\text{PO}$  [194]. При карбонилировании смеси метилацетата и метанола состава от 1:1 до 3:1 смесью CO и  $\text{H}_2$  (от 1 до 40%  $\text{H}_2$ ) в жидкой фазе в присутствии соединений родия, иодалкилов, фосфинов, а также соединений Cr или Zr образуются уксусный ангидрид и уксусная кислота [195]. Под давлением (31,5 атм CO, 1,5 атм  $\text{H}_2$ ,  $180^\circ\text{C}$ ) в присутствии  $\text{RhCl}_3\cdot3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{Bu}_3\text{P}^+(\text{Me})\cdot\text{I}^-$  и  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  такое превращение происходит существенно хуже.

Карбоновые кислоты общей формулы  $\text{RCOOH}$  (где R=алкил  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{17}$ , Ph,  $\text{PhCH}_2$ ) получают карбонилированием соответствующих спиртов в присутствии гомогенного катализатора, содержащего соединения Mo (или W) или щелочной металла, а также промотор – неорганические или органические соединения  $\text{Br}^-$  или  $\text{I}^-$  [196]. Процесс можно осуществлять и в гетерогенных условиях на катализаторах, содержащих указанные выше компоненты (до 10 мас. %), нанесенные на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , глины и т. д. При карбонилировании метанола в среде уксусной кислоты в присутствии  $\text{NiI}_2$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{LiI}$  и  $\text{CH}_3\text{I}$  ( $200^\circ\text{C}$ , 4,9 атм  $\text{H}_2$ , 37 атм CO) уксусная кислота образуется со 100%-ной селективностью. Скорость ее образования равна 12,3 моль/л·ч.

Уксусная и пропионовая кислоты образуются совместно при  $\gamma$ -облучении метана в смеси с CO и  $\text{CO}_2$  [197, 198]. Смесь уксусной кислоты и метилацетата образуется из метанола и смеси CO и  $\text{H}_2$  ( $160^\circ\text{C}$ , 250 атм CO) в присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{NaI}$  и  $\text{EtI}$  [199].

Эффективным катализатором карбонилирования спиртов является Ru, промотированый галогенсодержащими соединениями. Так, при карбонилировании метанола в присутствии Ru/C и  $\text{CH}_3\text{I}$  образуется смесь уксусной кислоты и метилацетата с выходами 92,2 и 4,6% соответственно [200]. Эти же продукты получают карбонилированием метанола смесью CO с  $\text{H}_2$  (80–98% CO) в присутствии Co катализатора, соединения, способного генерировать  $\text{I}^-$  и ковалентно связанный I (1–30% от количества  $\text{I}^-$ ) [201]. В качестве источника  $\text{I}^-$  используют аммонийные соли, соли щелочных и щелочноземельных металлов, соединения фосфона. Другим промотором служат  $\text{X}_2$ ,  $\text{HX}$ ,  $\text{RX}$  (где  $\text{X}=\text{Cl}$ , Br, I)  $\text{CoBr}_2$ ,  $\text{CoI}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Так, в присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{NaI}$  и  $\text{EtI}$  из метанола и смеси CO с  $\text{H}_2$  (соответственно 95 и 5 атм) при давлении 140 атм и температуре  $160^\circ\text{C}$  образуется смесь 10,5% AcOH и 80,5% AcOMe с общим выходом 91%.

Молибден, нанесенный в количестве 2,5 мас. % на активированный уголь (газовую сажу) катализирует реакции карбонилирования метанола и диметилового эфира с образованием метилацетата и карбонилирования метилацетата с образованием уксусного ангидрида [202]. Менее активны катализаторы, содержащие Ni на угле,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также Mo на  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При карбонилировании метилацетата ( $250^\circ\text{C}$ , 46 атм CO) в присутствии 2,5 мас. % Mo/C и  $\text{CH}_3\text{I}$  образовывался уксусный ангидрид с выходом 15% и селективностью 83%.

В реакции карбонилирования метанола с образованием метилацетата проявляют активность катализаторы, содержащие от 0,001 до 15 мас. частей  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  или  $x\text{B}_2\text{O}_3\cdot y\text{P}_2\text{O}_5$  (где  $x=0,05–0,95$ ;  $y=0,05–0,95$ ), нанесенные на активированный уголь [203].

Изучение кинетики карбонилирования метанола [204] в среде уксусной кислоты показало, что реакция имеет первый порядок по метанолу..

В водной среде порядок по метанолу равен 0,75. Механизм реакции включает образование  $\text{CH}_3\text{I}$  при взаимодействии  $\text{CH}_3\text{OH}$  с  $\text{HI}$  и его последующее окислительное присоединение к комплексу  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ . В результате появляется комплекс  $[\text{CH}_3\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ , переходящий далее в  $[(\text{CH}_3\text{CO})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ , который распадается на  $\text{CH}_3\text{COI}$  и  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ . Эффективность растворителей определяется растворимостью в них  $\text{CH}_3\text{I}$ . Так, повышение концентрации метанола в воде увеличивает растворимость  $\text{CH}_3\text{I}$ , что приводит к возрастанию скорости карбонилирования. В среде уксусной кислоты рост концентрации метанола не влияет на растворимость  $\text{CH}_3\text{I}$  [204].

При парофазном карбонилировании метанола в присутствии  $\text{CH}_3\text{I}$  и катализатора  $\text{Co/C}$ , промотированного солями  $\text{Pd}$  и щелочных металлов (после их восстановления), образуется ацетальдегид. Процесс осуществляют в проточной установке ( $180\text{--}240^\circ\text{C}$ ,  $10\text{--}65$  атм,  $\text{CO}/\text{H}_2=1$ ). Промотирующее действие солей  $\text{Pd}$  и щелочных металлов связано с усилением гидрирующей функции  $\text{Co}$  катализатора [205].

Модифицирование  $\text{Ni}$  катализаторов хлоридами либо нитратами  $\text{Pd}$  или  $\text{Cu}$  повышает эффективность синтеза уксусной кислоты и метилацетата путем парофазного карбонилирования метанола. В качестве промотора используют  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  либо  $\text{I}_2$  или их летучие соединения в количестве  $0,05\text{--}0,4$  моля на моль метанола. При парофазном карбонилировании метанола ( $300^\circ\text{C}$ , 1 атм, смесь  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_3\text{I}$  с молекулярным отношением  $30,1:8,6:1$ ) в присутствии катализатора, содержащего 8,7%  $\text{Ni}$  и 0,03%  $\text{Pd}$  на активированном угле, получают смесь уксусной кислоты и метилацетата с суммарным выходом 80%. Конверсия метанола составляет 65%, производительность достигает  $0,3$  кг ( $\text{AcOH}+\text{AcOMe}$ )/л·кат·ч. Катализаторы сохраняют стабильность в течение 2 недель непрерывной работы [206].

Превращение метанола в метилацетат может быть осуществлено на палладиевом катализаторе ( $0,1\text{--}1\%$   $\text{Pd}$ ), нанесенном на деалюминированный и декатионированный морденит, в проточной системе. Степень превращения метанола при  $250^\circ\text{C}$ , давлении 1 атм, объемной скорости  $0,4\text{ ч}^{-1}$  и добавлении 10%  $\text{CH}_3\text{I}$  в  $\text{MeOH}$  составляет 49,1% [207].

Карбонилирование метанола с получением уксусной кислоты и метилацетата может происходить в присутствии эффективных гомогенных систем, содержащих соединения металлов VIII группы. В качестве промоторов применяют соединения  $\text{RX}$  (где  $\text{R}=\text{H}$ , алкил  $\text{C}_1\text{--}\text{C}_3$ ;  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ), а также металлы подгрупп IА и IIА, иодид (или карбоксилат) переходного металла и азотсодержащее основание. Такая реакция протекает, например, в автоклаве в присутствии  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 2,2'-дипиридила,  $\text{MeOAc}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MeI}$  и  $\text{NaI}$  ( $178^\circ\text{C}$ , 1110 атм), причем образуется смесь  $\text{AcOH}$  и  $\text{AcOMe}$  со скоростью  $0,14$  кг/л·ч [208].

Гетерогенные  $\text{Rh}$  катализаторы на носителях, в том числе на фожазитах, если их получать из  $\text{RhCl}_3$ , обладают более высокой активностью, чем полученные из комплекса  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ . У более активных катализаторов металл распределен на поверхности носителя равномернее и размер частиц  $\text{Rh}$  составляет около  $9\text{ \AA}$  [209].

Из числа изученных в [210] катализаторов на основе  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Fe}$  наибольшую активность в карбонилировании метанола проявляли  $\text{Ni}$  контакты на активированном угле. Применение других носителей ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , сажи, графита) давало худшие результаты. На железном и кобальтовом катализаторах на активированном угле основным продуктом карбонилирования был диметиловый эфир, а выход  $\text{AcOH}$  и  $\text{AcOMe}$  не превышал 11%. При температуре  $300^\circ\text{C}$ , давлении 11 атм и мольном отношении  $\text{CO}:\text{MeOH}:\text{MeI}=20:19:1$  в присутствии 2,5%  $\text{Ni/C}$  из метанола получали уксусную кислоту и метилацетат с выходами 69,1 и 21,6% соответственно. Конверсия метанола составляла 69,1%. Первичными продуктами реакции являются  $\text{Me}_2\text{O}$  и  $\text{AcOMe}$ , а  $\text{AcOH}$  образуется при их дальнейшем карбонилировании.

Селективный синтез метилацетата осуществляют жидкофазным карбонилированием метанола в присутствии катализатора  $\text{Ru—Co—ониевая}$

соль (0,25 : 1 : 10–50) в среде 1,4- или 1,3-диоксанов. При взаимодействии метанола с CO в присутствии  $\text{Rh}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  и  $\text{VCl}_4\text{PBr}_3^-$  в среде 1,4-диоксана (180° С, 245 атм) метилацетат получают с выходом 83%. Побочно образуется этилацетат с выходом 9%. Конверсия метанола достигает 95% [211].

Селективный синтез метилацетата из метанола протекает также в присутствии соединений металлов VIII группы в смеси с пентахлорбензтиолом или его солями. Так, при карбонилировании метанола в присутствии системы  $\text{RhCl}_3 - \text{C}_6\text{Cl}_5\text{SH}$  (175° С, 50 атм CO) преимущественно образуется метилацетат [212]. При использовании соединений Ni, фосфинового промотора и иодистого метила из метанола получают смесь уксусной кислоты и метилацетата. Например, карбонилирование метанола в присутствии  $\text{NiI}_2$ ,  $\text{PPh}_3$  и  $\text{MeI}$  (28 атм 150° С) позволяет получить смесь уксусной кислоты и метилацетата с выходами 73,0 и 25,3% соответственно [213].

Селективность образования метилацетата при парофазном карбонилировании метанола на катализаторе  $\text{Rh}/\text{NaX}$  снижается, когда концентрация Rh, введенного методом ионного обмена катионов  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ , увеличивается с 0,4 до 4% [214]. Селективность реакции снижается также (примерно в 4 раза), если Rh катализатор предварительно прокаливают на воздухе при 200° С, но она не изменяется, если прокаливание ведут при более высокой температуре до 422° С. Прокаливание в среде  $\text{H}_2$  или CO при 320–350° С дезактивирует катализатор в меньшей степени, чем обработка на воздухе. При этом обработка CO не влияет на выход диметилового эфира, а обработка  $\text{H}_2$  увеличивает его примерно в 1,5 раза по сравнению с термообработкой на воздухе.

Созданы катализаторы для гомогенного карбонилирования метанола общей формулы  $\text{R}_p\text{M}[\text{M}'(\text{CO})_m\text{L}_n]_2$  (где R – азотсодержащие основания, способные к координации с металлами группы II A; M – металл группы II A; M' – переходный металл группы VI B, VII B и VIII; L – полифункциональный лиганд, способный к координации с переходным металлом;  $p=1-4$ ;  $m=1-5$ ;  $n=0-4$ , причем  $n+m=5$ ). При карбонилировании метанола в присутствии  $(\text{ТГФ})_4\text{Mg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3]_2$  и  $\text{CH}_3\text{I}$  в среде бензола (120° С, 56 атм CO) получают метилацетат с выходом 37%. Диметиловый эфир практически не образуется [215].

Карбонилирование диметилового эфира с получением метилацетата проводят в присутствии соединений Pd, иодсодержащего промотора и третичного амида либо соли щелочного или щелочноземельного металла карбоновой кислоты [216]. Процесс, который проводят при парциальном давлении CO 30–150 атм и температуре 180–220° С, отличается высокой селективностью.

Изучена кинетика карбонилирования изопропилового спирта с образованием изо- и  $\alpha$ -масляной кислот в присутствии каталитической системы  $\text{RhCl}_3\text{--HI}$  [217]. Скорость карбонилирования при 170° С в смеси  $\text{AcOH}\text{--H}_2\text{O}$  снижается с ростом давления. Реакция имеет первый порядок по Rh, а по HI порядок меньше 1. Спектрально обнаружены только анионные частицы  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ . С ростом давления от 14,6 до 205 атм соотношение изо-/ $\alpha$ -масляная кислота возрастает с 0,7 до 1,6. Это соотношение не зависит от концентрации [Rh] и [HI]. Добавка к смеси пропилена способствует повышению содержания  $\alpha$ -изомера, а добавка иодида незначительно ускоряет реакцию, но не влияет на соотношение изо-/ $\alpha$ -масляная кислота.

Простые и сложные эфиры при обработке синтез-газом в присутствии соединения Rh, иодида металла II группы и иодида (или бромида) металла VIII группы превращаются в смеси карбоновых кислот или их сложные эфиры, в которых алкильная группа содержит на одно звено  $\text{CH}_2$  больше. Так, при взаимодействии  $\text{AcOMe}$  с синтез-газом в присутствии  $\text{RhCl}_3$ ,  $\text{RuCl}_3$  и  $\text{ZnI}_2$  в среде 15-краун-5 (или 18-краун-6) эфиров образуются, в числе других продуктов этилацетат и уксусная кислота [218].

Восстановительное карбонилирование метанола в присутствии солей, содержащих анион  $[\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}]^-$ , при  $220^\circ\text{C}$  приводит к образованию этанола с выходом 73 %. Реакция протекает через стадии получения ацетальдегида и метилацетата. В оптимальных условиях выход ацетальдегида достигает 80–82 % [219].

Предложены активные Ni катализаторы синтеза уксусной кислоты изомеризацией метилформиата в присутствии иодсодержащих промоторов, а также соединений формулы  $\text{VR}'\text{R}^2$  (где  $\text{V}=\text{N, P, Sb, As}$  или  $\text{Bi}$ ;  $\text{R, R}'$  и  $\text{R}^2=\text{H}$ , алкил  $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ , циклоалкил, арил) [220]. Реакцию проводят при  $170-190^\circ\text{C}$  и нормальном или повышенных давлениях.

Разработан эффективный способ синтеза сложных эфиров из полиспиртов, гексена-1 и оксида углерода в присутствии Со-катализатора и  $\gamma$ -пиколина в качестве промотора. Катализатор готовят из октаноата кобальта,  $\gamma$ -пиколина,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}$  в отдельном аппарате ( $170^\circ\text{C}$ , 200 атм). Синтез проводят в аппаратах барботажного типа,  $\text{CO}$  может содержать до 5 об. %  $\text{H}_2$ . Получаемые сложные эфиры, например, тетрагептеноат пентаэритрита, используют в качестве компонентов смазочного масла, пластификаторов и поверхностно-активных веществ [221–224]. Исходными полиспиртами могут быть ди- и трипентаэритриты, пентаэритрит, три- или тетраметилолпропаны и т. д., а олефинами, кроме гексена-1, также бутен-1, пентен-1, децен-1, додецен-1 и т. д. Отработана методика очистки готовой продукции от примесей кобальта обработкой водными растворами оксидов, карбонатов или бикарбонатов щелочных или щелочноземельных металлов при  $120-140^\circ\text{C}$  [221].

Для осуществления в промышленном масштабе синтеза эфиров жирных кислот из спиртов и  $\text{CO}$  необходимо применять более низкие температуры и давления, чем предлагается в большинстве патентных разработок. Проведение процесса в присутствии следов  $\text{H}_2$  и применение в качестве катализатора комплекса пиридина с карбонилом Со в отношении 2 : 1 позволяет снизить температуру реакции со  $160-180^\circ$  до  $80-100^\circ\text{C}$ , а давление со 150–200 до 20 атм [225].

Установлено [226], что для получения активных и стабильных нанесенных Rh-катализаторов носители должны обладать определенными кислотно-основными свойствами. Применение оксидных носителей с ярко выраженным кислотно-основным свойствами, таких как  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , способствует образованию на поверхности родиевых комплексов анионного типа  $[\text{O}\rightarrow\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]^-$ . При использовании нейтральных носителей ( $\text{SiO}_2$ ) образуются родиевые комплексы вида  $\text{O}\rightarrow\rightarrow\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}$ , неактивные в катализе.

Ионным обменом между цеолитом  $\text{NaX}$  и  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  с последующим нагреванием до  $400^\circ$  в токе  $\text{N}_2$  получен катализатор карбонилирования метанола, обладающий в 50–100 раз более высокой активностью, чем обычные родиевые катализаторы [227]. Он эффективно работает в области температур  $130-150^\circ\text{C}$ .

Хлорродиевый фталоцианиновый катализатор карбонилирования метанола, применяемый совместно с  $\text{CH}_3\text{I}$  и сульфокислотами  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{PhCH}_2\text{SO}_3\text{H}$  и т. д. готовят обработкой фталоцианина или его карбоксисульфопроизводных солями Rh, Co, Ir с галоидными, а также P-, S-, As- или N-содержащими анионами [228]. Перед использованием катализатор активируют в атмосфере  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  при температуре  $50-100^\circ\text{C}$ . При карбонилировании метанола в автоклаве ( $200^\circ\text{C}$ , 80 атм  $\text{CO}$ , 80 атм  $\text{H}_2$ ) в присутствии комплекса, приготовленного из фталоцианинтирасульфоната натрия и  $\text{RhCl}_3$ , была получена смесь метилацетата и уксусной кислоты с выходами 11 и 9 % соответственно.

Добавление к Ni- или Со-катализаторам оксидов редкоземельных элементов позволяет проводить процесс карбонилирования метанола с получением уксусной кислоты и метилацетата без использования галоидных промоторов. Продукты образуются с высокими выходами при температуре  $130-200^\circ\text{C}$  и давлении  $\text{CO}$  от 1 до 50 атм [229]. Катализатор предварительно восстанавливают в токе  $\text{H}_2$  при  $300-400^\circ$  в течение 1 ч, а затем обрабатывают  $\text{CO}$  (10–80 об. %), содержащим  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ .

или  $C_2H_6$  при температуре 250—300° С в течение 1—3 ч. На катализаторе, содержащем 0,5% Rh и 15% оксида La на  $SiO_2$ , из метанола и оксида углерода (объемное соотношение 1:9) при 190° С и давлении 5 атм была получена смесь метилацетата, уксусной кислоты и метилформиата с выходами 87,0, 8,7 и 0,87% соответственно. В этой реакции активны также контакты, содержащие Pt (0,8—2,0 мас.-%), Ce (15—20%) или La (10—20%), нанесенные на  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$  [230].

В катализаторе Rh/NaX, полученном ионным обменом, ионы родия находятся в состоянии, близком к их состоянию в гомогенном катализаторе, тем не менее энергия активации гетерогенного карбонилирования метанола приблизительно в два раза выше, чем гомогенного [231]. Контакты Rh/NaX стабильны лишь при температурах не выше 220° С. Реакция имеет нулевой порядок по родию.

Окислительным карбонилированием фторированных спиртов оксидом углерода в присутствии элементов группы IIБ в ионной форме можно получить соответствующие карбонаты. Фторсодержащие карбонаты и поликарбонаты на их основе находят широкое применение в процессах прессования и формования пластиков. Реакция протекает в мягких условиях. Так, при взаимодействии  $CF_3CH_2OH$  с барботирующим через него CO при атмосферном давлении и температуре 20° С в присутствии  $Hg(OAc)_2$ , 1,2,2,6,6-пентаметилпиперидина, а также натриевой соли диметилсульфоксида был получен  $(CF_3CH_2O)_2O$  с 90%-ным выходом [232].

Жидкофазным карбонилированием аллилового спирта в присутствии комплекса палладия  $L_nPdCl_2$  (где L-нитрил, фосфин, амин;  $n=0$  или 2) при температуре 75—200° и давлении 35—140 атм получают бутен-3-овую кислоту [233]. Так, при карбонилировании аллилового спирта в среде  $AcOH$  ( $PdCl_2$ , 80° С, 90 атм CO) бутен-3-овая кислота образуется с выходом 64%. В среде ацетонитрила выход снижается до 40%. Бутен-3-овая кислота — ценный полупродукт синтеза  $\gamma$ -бутиrolактона и пирролидона-2.

В синтезе уксусной кислоты из метанола высокую эффективность проявили Ni- и Co-катализаторы, промотированные соединениями элементов IV (Si, Ge, Sn), IA и IIA групп (Li, Ca, Sr), а также азотсодержащими основаниями. Промоторами являются иодсодержащие соединения и иодиды или бромиды Al, Zn, Cu, La, Ce. Так, при карбонилировании метанола в среде  $AcOH$  в присутствии порошка Ni,  $SnI_4$ , 2,4-диметилпиридина,  $CH_3I$  и  $LiOAc$  (195° С, 20 атм CO и 3 атм  $H_2$ ) уксусная кислота получена с выходом 97,6% [234]. Применение в качестве катализаторов соединений (Co и Ni) с добавками алкил- или арилфосфинов и иодсодержащих промоторов позволяет осуществить процесс жидкофазного карбонилирования метанола. Так, при карбонилировании метанола (350 атм CO, 200° С) в присутствии  $Co(AcO)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $HI$  и  $Bi_3P$  в водной среде образуется смесь метилацетата и уксусной кислоты с общим выходом 91,0% [235]. Метилацетат селективно образуется при карбонилировании метанола (125 атм, 120° С) в присутствии  $Mn(CO)_{10}$  и  $CH_3I$  [236].

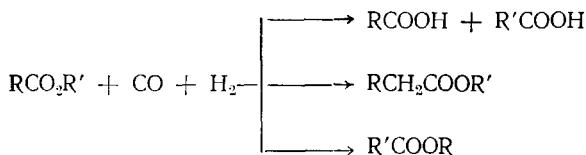
При обработке сложных эфиров моно- или дикарбоновых кислот синтез-газом в присутствии гомогенных соединений Co и Rh, а также  $LiI$  или  $LiBr$  образуются альдегиды, карбоновые кислоты и их сложные эфиры. Так, при взаимодействии метилацетата с синтез-газом ( $CO/H_2=1$ , 180° С, 210 атм) в присутствии  $Co(AcO)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Rh(acac)(CO)_2$  и  $LiI$  получают смесь  $MeCHO$ ,  $HOAc$  и  $AcOEt$ , причем селективность образования ацетальдегида составляет 86% [237].

Низшие карбоновые кислоты получают карбонилированием спиртов в присутствии комплексов Ni и иодсодержащих промоторов. При взаимодействии метанола с CO (150° С, 21 атм CO) в присутствии  $(Ph_3P)_2Ni(CO)_2$ ,  $PPh_3$  и  $CH_3I$  с высоким выходом образуется уксусная кислота [239]. Чтобы уменьшить коррозию аппаратуры иодсодержащими соединениями, рекомендуется проводить карбонилирование спиртов с образованием кислот и их сложных эфиров в среде арилацетатов [240].

Разработан способ переэтерификации и карбонилирования сложных эфиров низших алифатических карбоновых кислот  $C_1-C_5$  и спиртов  $C_1-C_4$  оксидом углерода и фенолами в присутствии соединений металлов VIII группы с добавками соединений I, применяемых в качестве промоторов [241]. Реакция ускоряется третичными аминами  $NRR^1R^2$  или соединениями  $N(COR)R^1R^2$ , где  $R$ ,  $R^1$  и  $R^2=H$ , алкил, арил. Так, при взаимодействии метилацетата с  $CO$  и фенолом (30 атм  $CO$ , 180°C) в среде уксусной кислоты в присутствии  $RhCl_3$  и  $CH_3I$  половина исходного метилацетата превращается в уксусную кислоту и фениловый эфир уксусной кислоты (степени превращения соответственно 97,5 и 96,8% от теоретически возможных).

Эффективными катализаторами реакции карбонилирования метанола в уксусную кислоту являются системы  $\text{RhCl}_3$ —графит и  $\text{RhCl}_3$ —графит— $\text{I}_2$ , приготовленные нанесением на нефтяной или каменноугольный кокс  $\text{RhCl}_3$  и  $\text{I}_2$  в глубоком вакууме или в атмосфере инертного газа при  $300^\circ$  [242]. Так, пропуская через стеклянную трубку, загруженную катализатором ( $2\% \text{ RhCl}_3 + 0,4\% \text{ I}_2$ )/С (удельная поверхность  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ ) при  $200^\circ$  смесь  $\text{MeOH} : \text{CO} = 1 : 4$  с объемной скоростью  $45 \text{ см}^3/\text{мин}$ , получают метилацетат и уксусную кислоту с выходами  $35,5$  и  $8,5\%$  соответственно.

Карбоновые кислоты и сложные эфиры получают совместно при взаимодействии соединений общей формулы  $RCO_2R'$  с синтез-газом:



Реакцию катализируют соединения Rh, а также других металлов VIII группы, фосфины и алкилиодиды или алкилбромиды. Так, при обработке метилацетата смесью CO и H<sub>2</sub> (1 : 1) в присутствии RuCl<sub>3</sub>, RhCl<sub>3</sub>, MeI и PPh<sub>3</sub> (160°C) образуется смесь уксусной кислоты и этилацетата [243].

Карбоновые кислоты и их ангидриды получают карбонилированием простых или сложных эфиров кислот в присутствии металлов или соединений металлов VIII группы,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  — или их соединений. Так, обработкой метилацетата оксидом углерода в присутствии димера ацетата  $\text{Rh}$ , 1-метилимидазола и  $\text{CH}_3\text{I}$  при  $175^\circ\text{C}$  получают с высоким выходом смесь уксусной кислоты и уксусного ангидрида [244].

Взаимодействие карбоновых кислот с синтез-газом в присутствии соединений Re и Ru приводит к образованию сложных эфиров кислот. Так, обработкой уксусной кислоты смесью CO и H<sub>2</sub> (1:1) в присутствии Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> и NaRe(CO)<sub>2</sub> (240°С, 245 атм) получают смесь метил- и этилацетатов [245].

Предложен способ получения метилформиата карбонилированием метанола в присутствии метилата  $\text{Na}$ . Введение в реакционную зону  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  повышает конверсию метанола, а добавка воды отравляет катализатор [246—249]. Процесс получения метилформиата облегчается в присутствии 0,1—30 мас.-% пиридина и 0,1—28 мас.-% гидроксилированного олигомера эпоксида  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CHRO})_n\text{H}$  (где  $n=2—600$ ;  $\text{R}=\text{H, Me}$ ) [247]. Реакцию проводят в температурном интервале 60—100°С. Найдены условия гидролиза метилформиата с образованием муравьиной кислоты в присутствии сильнокислотного сульфокатионита на основе стирола и дивинилбензола [248, 249]. Гидролиз проводят при 60—100°С, образовавшуюся реакционную массу переводят во второй куб-реактор, где гидролиз завершается при 100—105°С.

При взаимодействии метана с синтез-газом ( $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$ ) в присутствии  $\text{Al}(\text{acac})_3$  ( $250^\circ\text{C}$ , 200 атм) образуются метилацетат и метилформиат с селективностью 62,5 и 35,1% соответственно. Конверсия метапонала составляет 21% [250].

Обработка алкил-, арил-, арилалкил- и алкиларилформиатов  $C_1-C_{20}$  синтез-газом в присутствии каталитической системы, содержащей соединения Rh и LiI приводит к получению соответствующих карбоновых кислот. Так, при взаимодействии метилформиата со смесью CO и  $H_2$  (1:1) в присутствии системы  $Rh(CO)_2(acac)_2-LiI$  с селективностью 95% при конверсии формиата 65% образуется уксусная кислота [251].

Технология процесса получения муравьиной кислоты через метилформиат изучена на укрупненной опытной установке. Отработано выделение чистой муравьиной кислоты после стадии гидролиза метилформиата и ее концентрирование до 96% [252].

Карбонилирование спиртов с образованием разветвленных карбоновых кислот протекает в мягких условиях на эффективных кислотных каталитических системах [253—256]. Так, при взаимодействии изобутанола с оксидом углерода (7,5 атм) в жидкофазном реакторе с интенсивным перемешиванием (1000 об/мин) при  $60^\circ C$  в присутствии каталитической системы  $HF : BF_3 : H_2O = 5,1 : 1 : 1$  с высокой селективностью получена триметилуксусная кислота [253].

Сложные эфиры  $\alpha,\alpha$ -разветвленных карбоновых кислот получают карбонилированием олефинов или спиртов в присутствии  $BF_3$ , с добавлением карбонилов  $Cu^+$ ,  $Ag^+$  или  $Au^+$ , образующихся в сильно кислой среде в мягких условиях (температура от  $-20$  до  $+20^\circ C$ , 1 атм) [254].

Триметилуксусную кислоту селективно получают карбонилированием изобутилового спирта в присутствии избытка HF в мягких условиях [255].

Этиловые эфиры разветвленных карбоновых кислот  $C_1$  получены из гексанола-1 в присутствии  $H_2SO_4$  в качестве катализатора и этилформиата в качестве карбонилирующего агента [256]. Реакция протекает при атмосферном давлении, температуре  $40-60^\circ C$  и мольном соотношении  $H_2SO_4$  : гексанол-1 :  $HCOOC_2H_5 = 8-10 : 1 : 4$ . Мягкие условия проведения процесса определяются образованием активированного оксида углерода при разложении этилформиата в кислой среде и выделением этианола в качестве этерифицирующего агента.

\* \* \*

В заключение выделим некоторые проблемы, связанные с осуществлением каталитических синтезов на основе оксида углерода. Несмотря на перспективность многих методов и наличие больших ресурсов производства оксида углерода, промышленных процессов с использованием этого газа реализовано еще мало. Основными причинами этого являются: 1) сложность и высокая стоимость большинства каталитических систем, известных к настоящему времени; 2) необходимость применения специальной аппаратуры, устойчивой к коррозионным воздействиям каталитических систем; 3) недостаточное число высокоселективных и высокостабильных катализаторов, легко отделяемых от продуктов реакции.

К наибольшим достижениям в области карбонилирования следует отнести освоение в последние годы промышленного процесса получения уксусной кислоты карбонилированием метанола. Другие процессы несмотря на большие успехи их научного исследования до сих пор не нашли широкого практического применения. Анализ приведенного в настоящем обзоре обширного литературного материала показывает, что в большинстве случаев предложенные каталитические системы, обеспечивающие высокую селективность, чрезвычайно сложны и зачастую недостаточно стабильны. Не отработаны также вопросы многократного использования этих систем.

Поскольку практически все процессы карбонилирования протекают лишь при повышенных давлениях, глубокое изучение их механизма затруднено. Поэтому в большинстве случаев роль каждого из компонентов каталитической системы не вполне ясна и подбор катализаторов до сих пор осуществляют эмпирически.

Настоящий обзор, естественно, не мог охватить всей литературы, посвященной каталитическим синтезам на основе оксида углерода. В него

включены лишь основные работы, демонстрирующие главные тенденции в развитии этой важной области науки и техники.

По-видимому, концентрация научного поиска на наиболее перспективных и разработанных направлениях позволит в ближайшем будущем существенно расширить круг процессов, основанных на использовании оксида углерода.

Следует отметить, что из всех типов изученных катализаторов реакции карбонилирования гомогенные обладают наиболее высокой активностью и селективностью. Однако отделение их от реакционной смеси представляет определенные трудности. Одним из путей решения этой проблемы является разработка метода закрепления растворимого катализатора на нерастворимом носителе. Такие гибридные катализаторы, сочетающие высокую активность и селективность гомогенных систем с легкостью отделения, характерной для гетерогенных контактов, вероятно, найдут широкое применение в промышленности. Другим возможным решением проблемы отделения катализатора является проведение реакции в двухфазной системе жидкость — жидкость, в которой катализатор и продукты реакции растворяются в разных фазах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Лапидус А. Л., Пирожков С. Д.*//Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ. Т. 7. М.: Изд-во ВИНИТИ, 1980. С. 58.
2. *Сторч Г., Голамбик Н., Андерсон Р.*//Синтез углеводородов из оксида углерода и водорода. М.: Иностр. лит., 1954. 516 с.
3. *Шелдон Р. А.* Химические продукты на основе синтез-газа/Пер. с англ. Под ред. Локтева С. М. М.: Химия, 1987. 248 с.
4. *Сокольский Д. В., Хасанова Р. Н. А.* с. 335934 СССР//Б. И. 1976. № 7. С. 199.
5. *Сокольский Д. В., Левченко Л. В., Приданова Ю. А. и др.* А. с. 447028 СССР//Б. И. 1976. № 2. С. 180.
6. *Брайловский Г. М., Шестакова В. С., Лукьянова Г. Л. и др.* А. с. 577203 СССР//Б. И. 1977. № 39. С. 56.
7. *Шуляковский Г. М., Алексеева Н. Ф. А.* с. 573184 СССР//Б. И. 1977. № 35. С. 14.
8. *Брук Л. Г., Темкин О. Н., Гончарова З. В. и др.* React. kinet. Catal. Lett. 1978. V. 9. С. 303.
9. *Мехрякова Н. Г., Брук Л. Г., Калия О. Л. и др.*//Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 629.
10. *Орлова И. А., Алексеева Н. Ф., Троицкая А. Д. и др.*//Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. С. 1601.
11. *Орлова И. А., Темкин О. Н., Троицкая А. Д. и др.*//XIII Всесоюз. Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. М., 1978. С. 298.
12. Пат. 2376116 Франция//С. А. 1979. V. 91, 4962.
13. Пат. 53-1410 Япония//РЖХим. 1979. 23Н47П.
14. Пат. 4055721 США//РЖХим. 1978. 13Н57П.
15. Пат. 1532089 Франция//РЖХим. 1969. 15Н70П.
16. Пат. 73-11088 Япония//С. А. 1973. V. 79, 18132.
17. Пат. 75-25524 Япония//С. А. 1975. V. 83, 58155.
18. *Гусев Б. П., Эльперина Е. А., Кучерова В. Ф. и др.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 603.
19. *Брук Л. П., Шуляковский Г. М., Алексеева Н. Ф. и др.* А. С. 798092 СССР//Б. И. 1981. № 3. С. 79.
20. *Шуляковский Г. М., Темкин О. Н., Павлюк В. В. и др.*//Нуклеофильные реакции карбонильных соединений/Под ред. Харченко В. Г. Саратов. Изд-во Сарат. ун-та, 1982. С. 103.
21. Катализ в С<sub>1</sub>-химии/Паблишинг Ко. Под ред. Кайма В. Пер. с англ. под ред. Моисеева И. И. Л.: Химия, 1987. 296 с.
22. Заявка 81-133242 Япония//С. А. 1982. V. 96, 68373.
23. Заявка 2933581 ФРГ//РЖХим. 1981, 2Н79П.
24. Пат. 2014136 Великобритания//С. А. 1980. V. 92, 180679.
25. Заявка 56-86133 Япония//РЖХим. 1982, 9Н60П.
26. Заявка 3246149 ФРГ//РЖХим. 1985. 7Н148П.
27. Пат. 4246183 США//РЖХим. 1981, 18Н59П.
28. *Fanans F. J., Hoberg H.*//J. Organomet. Chem. 1984. V. 275. P. 249.
29. Заявка 59-67243 Япония//РЖХим. 1985, 10Н80П.
30. Заявка 2951950 ФРГ//РЖХим. 1982, 12Н37П.
31. Заявка 2512813 Франция//РЖХим. 1984, 9Н57П.
32. Пат. 4471067 США//РЖХим. 1985, 11Н71П.
33. Пат. 80-51039 Япония//С. А. 1980. V. 93, 185780.
34. Пат. 2029820 Великобритания//С. А. 1980. V. 93, 185786.
35. Пат. 877770 Бельгия//С. А. 1980. V. 92, 214907.
36. Пат. 4259519 США//РЖХим. 1981, 23Н73П.

37. Заявка 3146313 ФРГ//С. А. 1982. В. 97, 109565.
38. Заявка 2836518 ФРГ//РЖХим. 1980, 1Н52П.
39. Заявка 2837815 ФРГ//С. А. 1980. В. 92, 214910.
40. Заявка 2924785 ФРГ//РЖХим. 1981, 21Н51П.
41. Пат. 21010 Европа//С. А. 1981. В. 94, 174373.
42. Knifton J. F.//Fundam. Res. Homogen. Catal. Proc. I Int. Corpus Christi. Tex., 1978. N. Y.—L., 1979. V. 3. Р. 199.
43. Пат. 4491546 США//РЖХим. 1985, 23Н79П.
44. Пат. 4404394 США//РЖХим. 1984, 14Н58П.
45. Захаркин Л. И., Гусева В. В. А. с. 1092150 СССР//Б. И. 1984. № 18. С. 58.
46. Захаркин Л. И., Гусева В. В. А. С. 763319 СССР//Б. И. 1980. № 34. С. 117.
47. Пат. 1340873 Великобритания//РЖХим. 1974, 24Н67П.
48. Заявка 59-170086 Япония//РЖХим. 1985, 19Н109П.
49. Заявка 56-154440 Япония//РЖХим. 1981, 24Н136П.
50. Заявка 55-55137 Япония//РЖХим. 1981, 22Н97П.
51. Заявка 58-74640 Япония//С. А. 1983. В. 99, 87707.
52. Пат. 74912 Европа//С. А. 1983. В. 99, 70227.
53. Пат. 75524 Европа//С. А. 1983. В. 99, 70228.
54. Заявка 2512812 Франция//РЖХим. 1984, 8Л203П.
55. Заявка 81134526 Япония//С. А. 1982. В. 96, 142280.
56. Пат. 5859942 Япония//С. А. 1983. В. 99, 157840.
57. Пат. 2133349 ФРГ//РЖХим. 1980, 23Н30П.
58. Пат. 2134684 ФРГ//РЖХим. 1980, 11Н47П.
59. Пат. 8202190 Голландия//С. А. 1983. В. 98, 106816.
60. Пат. 4372889 США//РЖХим. 1983, 24Н45П.
61. Лапидус А. Л., Пирожков С. Д., Веллеков А. и др.//Применение цеолитов в катализе. II. Всесоюз. конф. М.: УДН им. Патриса Лумумбы, 1981. С. 285.
62. Лапидус А. Л., Гильденберг Е. З., Пирожков С. Д.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 2532.
63. Лапидус А. Л., Пирожков С. Д., Веллеков А. и др.//Там же. 1982. С. 2304.
64. Лапидус А. Л., Пирожков С. Д., Веллеков А. и др.//Там же. 1983. С. 142.
65. Лапидус А. Л., Пирожков С. Д., Долидзе А. В. и др.//Изв. АН Груз. ССР. Сер. хим. 1984. Т. 10. С. 269.
66. Пат. 4209643 США//С. А. 1980. В. 103, 185768.
67. Заявка 3121573 ФРГ//РЖХим. 1983, 21Н62П.
68. Заявка 3046651 ФРГ//РЖХим. 1983, 14Н36П.
69. Пат. 4301090 США//РЖХим. 1982, 20Н36П.
70. Пат. 4257973 США//РЖХим. 1982, 3Н42П.
71. Пат. 4422977 США//С. А. 1984. В. 100, 102773.
72. Кацнельсон М. Г., Кашина В. //Журн. прикл. химии. 1981. Т. 54. С. 1201.
73. Заявка 2912489 ФРГ//С. А. 1981. В. 94, 102845.
74. Заявка 55-22647 Япония//РЖХим. 1981, 3Н36П.
75. Заявка 3119594 ФРГ//РЖХим. 1983, 22Н69П.
76. Пат. 6902651 Голландия//РЖХим. 1981, 24Н52П.
77. Пат. 4354036 США//С. А. 1982. В. 97, 215588.
78. Пат. 84013776 Международный//С. А. 1984. В. 101, 110369.
79. Заявка 59-10545 Япония//РЖХим. 1985, 5Н58П.
80. Гильденберг Е. З., Краснова Л. Л., Пирожков С. Д. и др.//Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. С. 810.
81. Старцева Л. Я., Семиколенов В. А., Лисицын А. С. и др.//Там же. 1984. Т. 25. С. 506.
82. Заявка 2545821 Франция//С. А. 1985. В. 103, 22172.
83. Заявка 8149833 Япония//С. А. 1981. В. 95, 97066.
84. Пат. 4258206 США//С. А. 1981. В. 94, 208332.
85. Лапидус А. Л., Пирожков С. Д., Буйя М. А. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 1454.
86. Лапидус А. Л., Пирожков С. Д., Буйя М. А. и др.//Там же. 1985. С. 2816.
87. Магомедов Г. к.-И., Морозов Л. В., Медведева А. В. и др. А. С. 721409 СССР//Б. И. 1980. № 10. С. 94.
88. Baller S., Lucke B., Nowak S. Пат. 216003 ГДР//РЖХим. 1985, 23Н63П.
89. Пат. 4469886 США//РЖХим. 1985. 10Н67П.
90. Пат. 33422 Европа//С. А. 1981. В. 95, 203338.
91. Магомедов Г. к.-И., Дружкова Г. В., Школьников О. В. и др.//Новые области применения металлоорганич. соединений. М.: 1983. С. 29.
92. Пат. 4414409 США//С. А. 1984. В. 100, 34125.
93. Заявка 3034420 ФРГ//С. А. 1982. В. 96, 217260.
94. Пат. 4158668 США//РЖХим. 1979, 24Н51П.
95. Карпюк А. Д., Протченко А. В., Петров Э. С. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 2155.
96. Карпюк А. Д., Колосова Н. Д., Терехова М. И. и др.//Там же. 1984. С. 2291.
97. Карпюк А. Д., Терехова М. И., Колосова Н. Д. и др.//Там же. 1985. С. 639.
98. Протченко А. В., Крон Т. Е., Карпюк А. Д. и др.//Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. С. 90.
99. Кацнельсон М. Г., Дельник В. Б. А. с. 952838 СССР//Б. И. 1982. № 31. С. 125.
100. Рыбаков В. А., Налимов А. М., Огородников С. К. А. с 559548 СССР//Б. И. 1983. № 16. С. 230.

101. Заявка 60237046 Япония//С. А. 1986. В. 104, 129648.
102. Заявка 60231630 Япония//С. А. 1986. В. 104, 109252.
103. Заявка 56-22750 Япония//РЖХим. 1982, 11Н126П.
104. Заявка 81-22749 Япония//С. А. 1981. В. 94, 191970.
105. Заявка 81-15242 Япония//С. А. 1981. В. 94, 208566.
106. Заявка 55-94689 Япония//РЖХим. 1983, 3Н118П.
107. *Карпюк А. Д., Старосельская Л. Ф., Петров Э. С. и др.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 218.
108. Пат. 4414409 США//РЖХим. 1984, 22Н75П.
109. *Hoffmann P., Kossing K., Schaefer F.*//Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 1980. V. 19. P. 330.
110. *Desploux B., Alper H.*//Ann. N. Y. Acad. Sci. V. 415 (Catal. Transition Met. Hydrides). Р. 148.
111. Заявка 2912489 ФРГ//РЖХим. 1981, 16Н52П.
112. *Hoffmann P.*//Chem.-Ind. Techn. 1982. V. 54. N 7. P. 694.
113. Пат. 47834 Европа//С. А. 1982. В. 96, 217267.
114. Пат. 47831 Европа//С. А. 1982. В. 96, 217266.
115. Пат. 46674 Европа//С. А. 1982. В. 97, 55321.
116. *Zudin V. N., Il'linich G. N., Licholobov V. A. et al.*//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1984. Р. 545.
117. Заявка 55-85534 Япония//РЖХим. 1981, 18Н34П.
118. Пат. 4332966 США//РЖХим. 1983, 9Н86П.
119. Chem. Eng. News. 1984. V. 62, N 18. Р. 28.
120. Заявка 5872539 Япония//С. А. 1983. В. 99, 121829.
121. *Alper H., Leonard D.*//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1985. Р. 511.
122. Заявка 3332018 ФРГ//РЖХим. 1985, 24Н64П.
123. *Mazuda A.*//J. Nat. Chem. Lab. Ind. 1980. V. 75. N 10. Р. 445.
124. Пат. 4235744 США//С. А. 1981. В. 94, 139247.
125. Пат. 4238357 США//С. А. 1981. В. 94, 139252.
126. Пат. 4331612 США//С. А. 1982. В. 97, 181742.
127. Пат. 4344866 США//РЖХим. 1983, 15Н106П.
128. Пат. 41587 Европа//С. А. 1982. В. 96, 122239.
129. Пат. 4536597 США//РЖХим. 1986, 11Н50П.
130. Заявка 2648004 ФРГ//С. А. 1978. В. 89, 42485.
131. *Кацнельсон М. Г., Кузьмина Л. С., Мисник С. С. и др.*//Сб. Гос. Ин-та Прикл. химии, ред. Тюряев И. Я. Разработка химических способов получения аминокислот. Изд-во ГИПХа, Л.: 1984. С. 31.
132. Пат. 4508660 США//С. А. 1985. В. 102, 220468.
133. Пат. 4377708 США//РЖХим. 1983, 23Н45П.
134. Пат. 4450285 США//РЖХим. 1985, 5Н71П.
135. Пат. 4322314 ФРГ//РЖХим. 1983, 7Н206П.
136. Заявка 3016653 ФРГ//РЖХим. 1983, 4Н203П.
137. Заявка 57-12810 Япония//РЖХим. 1984. 24Л194П.
138. Заявка 57-88146 Япония//РЖХим. 1983, 13Н54П.
139. Пат. 4350668 США//РЖХим. 1983, 16Н63П.
140. Пат. 92491 Европа//С. А. 1984. В. 85, 85271.
141. Заявка 2517298 Франция//РЖХим. 1984, 19Н49П.
142. Заявка 2524876 Франция//РЖХим. 1984, 19Н48П.
143. Заявка 2526421 Франция//РЖХим. 1984, 20Н52П.
144. Заявка 82881146 Япония//РЖХим. 1983, 13Н54П.
145. Пат. 3759984 США//РЖХим. 1974, 16Н79П.
146. Пат. 4224232 США//РЖХим. 1981, 12Н32П.
147. Пат. 80147235 Япония//С. А. 1981. В. 94, 102854.
148. Пат. 31205 Европа//С. А. 1981. В. 95, 186654.
149. *Ордян М. Б., Степанян А. С., Пирожков С. Д. и др.*//Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. С. 1634.
150. *Ордян М. Б., Степанян А. С., Пирожков С. Д. и др.*//Там же. 1981. Т. 17. С. 2564.
151. *Пирожков С. Д., Степанян А. С., Ордян М. Б. и др.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 2292.
152. *Пирожков С. Д., Степанян А. С., Ордян М. Б. и др.*//Там же. 1982. С. 629.
153. *Пирожков С. Д., Степанян А. С., Мышенкова Т. Н. и др.*//Матер. III Всесоюз. конф. по механизму катализитических реакций. Ч. 2. Новосибирск. Изд-во Института катализа СО АН СССР, 1982. С. 152.
154. Пат. 31205 Европа//С. А. 1981. В. 95, 186654.
155. Пат. 58201748 Япония//С. А. 1984. В. 100, 138609.
156. Пат. 105699 Европа//С. А. 1984. В. 101, 191157.
157. Пат. 4518798 США//РЖХим. 1986, 2Н43П.
158. Пат. 649757 Швейцария//РЖХим. 1985, 24Н54П.
159. Пат. 372071 Австралия//РЖХим. 1984, 9Н50П.
160. Пат. 161332 Европа//С. А. 1986. В. 104, 167997.
161. Заявка 439301 Швеция//РЖХим. 1986, 5Н54П.
162. Заявка 2551289 ФРГ//РЖХим. 1982, 12Н22П.
163. Заявка 3033655 ФРГ//РЖХим. 1983, 4Н52П.
164. Заявка 3213395 ФРГ//С. А. 1984. В. 100, 34163.
165. Пат. 4499029 США//РЖХим. 1985, 20Н61П.
166. Заявка 2106893 Великобритания//РЖХим. 1984, 4Н59П.

167. Заявка 2514345 Франция//РЖХим. 1984, 9Н31П.
168. Заявка 56-97245 Япония//РЖХим. 1982, 19Н25П.
169. Заявка 2948888 ФРГ//РЖХим. 1982, 13Н52П.
170. *Fudziusa S.*//Japan. Chem. Ind. Assoc. Mon. 1983. V. 36. N 2. P. 11.
171. *Chao Tal S., Kyohaas, De Jovine J.*//Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1983. V. 33. P. 357.
172. *Рагулов З. Г., Давыденко Н. Б., Абдуллин М. И. и др.*//I Всесоюз. совещ. по хим. реактивам. Уфа, 1985. С. 203.
173. Пат. 8291948 Япония//С. А. 1982. V. 97, 181739.
174. *Nadziri S.*//Petrotech. 1982. V. 5. P. 321.
175. *Chem. and Eng. News.* 1980. V. 58. N 14. P. 37.
176. *Fakley M. E., Head R. A.*//Appl. Catal. 1983. V. 5. N 1. P. 3.
177. *Kadeyama O.*//Kagaku kogou. 1981. V. 45. N 12. P. 112.
178. *Petrotech.* 1981. V. 4. P. 710.
179. *Staegge H.*//Verfahrenstechnik. 1981. B. 15. S. 347.
180. *Forster D., Singleton T. C.*//J. Mol. Catal. 1982. V. 17. P. 299.
181. *Forster D.*//Adv. Organometal. Chem. 1979. V. 17. P. 255.
182. *Mullen A.*//React. Struct. Concepts. Org. Chem. 1980. V. 11. P. 243.
183. Пат. 4111981 США//РЖХим. 1979, 13Н43П.
184. Пат. 4408069 США//РЖХим. 1984, 13Н51П.
185. Пат. 4318826 США//РЖХим. 1983, 6Н229П.
186. Заявка 3432170 ФРГ//С. А. 1985. V. 103, 104550.
187. Пат. 7318217 Япония//С. А. 1973. V. 78, 158953.
188. Заявка 5867641 Япония//С. А. 1983. V. 99, 70222.
189. Заявка 5931730 Япония//РЖХим. 1985, 6Н55П.
190. Пат. 8051637 Япония//С. А. 1980. V. 93, 149816.
191. *Sado Y., Tajima K.*//Ann. Rept. Noguchi Inst. 1980. N 23. P. 52.
192. Пат. 4060547 США//РЖХим. 1978, 13Н183П.
193. *Ishii K., Yokoyama T.*//Shokubai (Catalyst). 1981. V. 23. P. 15.
194. Пат. 114703 Европа//С. А. 1984. V. 101, 19152.
195. Заявка 59-53440 Япония//С. А. 1984. V. 101, 54582.
196. Пат. 4482497 США//РЖХим. 1985, 23Н64П.
197. Заявка 80113737 Япония//С. А. 1981. V. 94, 46789.
198. Заявка 80145635 Япония//С. А. 1981. V. 94, 139238.
199. Пат. 11043 Европа//С. А. 1981. V. 94, 3753.
200. Пат. 8100856 Международный//С. А. 1981. V. 95, 97081.
201. Заявка 2440349 Франция//РЖХим. 1981, 21Н45П.
202. *Shikada I., Yagita H., Fujimoto K. et al.*//Chem. Lett. 1985. N 4. P. 547.
203. А. с. 977002 СССР//Б. И. 1982. № 4. С. 22.
204. *Dake S. B., Chanduari R. V.*//J. Mol. Catal. 1984. V. 26. P. 135.
205. *Fujimoto K., Setoyama T., Tominaga H.*//Chem. Lett. 1983. N 12. P. 1811.
206. Заявка Р 3323654.2 ФРГ//РЖХим. 1985, 20Н49П.
207. *Лапидус А. Л., Пирожков С. Д., Тюлюшова З. К. и др.*//Химический синтез на основе одноуглеродных молекул. Тез. докл. Всесоюз. совещ. М.: Наука, 1984. С. 42.
208. Пат. 90443 Европа//С. А. 1984. V. 100, 191388.
209. *Denley D. R., Raymond R. H., Tang S. C.*//Springer Ser. Chem. Phys. 1983. V. 27 (EXAFS) Near Edge Struct. P. 325.
210. *Fujimoto K., Shikada T., Omata K. et al.*//Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 1982. V. 21. P. 429.
211. Пат. 4484002 США//РЖХим. 1985, 21Н87П.
212. Пат. 42633 Европа//С. А. 1982. V. 96, 122227.
213. Пат. 4356320 США//РЖХим. 1983, 16Н54П.
214. *Securell M. S., Johnson S. K., Svendsen H.*//Пр. V Междунар. симп. по гетероген. катализу в Варне. София, 1983. Ч. 2. С. 39.
215. Пат. 4321211 США//РЖХим. 1983, 4Н202П.
216. Заявка 55-107855 Япония//РЖХим. 1983, 9Н78П.
217. *Dekleva T. W., Forster D.*//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 3568.
218. Res. Discr. 1981. V. 208. P. 327.
219. *Doyle G.*//J. Mol. Catal. 1981. V. 13. P. 237.
220. Заявка 56-73040 Япония//РЖХим. 1982, 13Н38П.
221. Пат. 55-38942 Япония//РЖХим. 1981, 10Н65П.
222. Заявка 75129508 Япония//С. А. 1976. V. 84, 43354.
223. Пат. 55-33380 Япония//РЖХим. 1981, 10Н67П.
224. Пат. 4244882 США//РЖХим. 1981, 17Н46П.
225. *Chem. Age India.* 1976. V. 27. P. 729.
226. *Krzymici A., Marzewski M.*//J. Mol. Catal. 1976. V. 6. P. 431.
227. *Securell M. S., Howe R.*//Ibid. 1980. V. 7. P. 535.
228. Заявка 2431481 Франция//РЖХим. 1981, 3Н37П.
229. Заявка 56-104839 Япония//РЖХим. 1982, 17Н61П.
230. Заявка 56-104838 Япония//РЖХим. 1982, 20Н21П.
231. *Yemais J., Lien K. C., Caracotsios M. et al.*//Eng. Communs. 1981. V. 11. P. 355.
232. Пат. 4234504 США//РЖХим. 1981, 15Н57П.
233. Пат. 4189608 США//РЖХим. 1983, 20Н50П.
234. Заявка 57-175140 Япония//РЖХим. 1980, 24Н44П.
235. Пат. 4218340 США//РЖХим. 1981, 8Л148П.
236. Пат. 3043112 ФРГ//С. А. 1981. V. 95, 80202.

237. Пат. 4511741 США//С. А. 1983. В. 103, 5893.  
 238. Заявка 58-14324 Япония//РЖХим. 1985, 16Н53П.  
 239. Пат. 4356320 США//С. А. 1982. В. 98, 4312.  
 240. Пат. 4212989 США//С. А. 1981. В. 93, 238850.  
 241. Пат. 4234733 США//РЖХим. 1981, 15Н46П.  
 242. Пат. 53-12493 Япония//РЖХим. 1979, 12Н46П.  
 243. Пат. 75337 Европа//С. А. 1983. В. 99, 53156.  
 244. Заявка 87869 Япония//С. А. 1984. В. 100, 5874.  
 245. Заявка 58-144347 Япония//С. А. 1984. В. 100, 5877.  
 246. *Мусеев И. И., Мокрый Е. Н., Тагаев О. А. и др.*//Вестник Львов. политехн. ин-та. 1980, Т. 139. С. 146.  
 247. А. С. 828661 СССР//Б. И. 1984. № 40. С. 195.  
 248. А. с. 784205 СССР//Б. И. 1984. № 40. С. 195.  
 249. А. с. 1085972 СССР//Б. И. № 14. С. 80.  
 250. Заявка 55-160743 Япония//РЖХим. 1981, 24Н66П.  
 251. Пат. 146823 Европа//С. А. 1985. В. 103, 177967.  
 252. Заявка 2914671 ФРГ//РЖХим. 1981, 20Н39П.  
 253. Заявка 56-97245 Япония//РЖХим. 1981, 19Н25П.  
 254. Заявка 57-154142 Япония//РЖХим. 1984, 4Н74П.  
 255. Заявка 56-110641 Япония//РЖХим. 1982, 24Н57П.  
 256. *Ордян М. Б., Степанян А. С., Пирожков С. Д. и др.*//Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. С. 1634.

Институт органической химии  
 им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва