

УДК 541.128 : 452.91 : 295.3 : 542.97 : 547.26.546.262

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КАРБОНИЛИРОВАНИЕМ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И СПИРТОВ

Липидус 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 насыщенных моно- 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 жидких углеводородов из СО и Н₂ (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

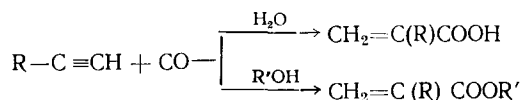
Карбонилированием ненасыщенных соединений, содержащих тройные, двойные или сопряженные связи, получают разнообразные карбонилсодержащие продукты, имеющие важное практическое значение. Интерес к этой реакции особенно возрос в последние годы в связи с необходимостью создания новых технологичных методов 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 не нефтяного 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 H_2PdBr_2 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 C_2H_2 (4 : 1). Образующаяся первоначально наряду с фумаровой малеиновая кислота затем полностью изомеризуется в фумаровую. При применении в качестве катализатора PdBr_2 в смеси с окислителями ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, O_2) из C_2H_2 и его гомологов получают смесь фумаровой и малеиновой кислот и ангидрида малеиновой кислоты [5]. Из фенилацетилена в этих условиях получен ангидрид фенилмалеиновой кислоты.

Карбонилирование ацетилена и некоторых его гомологов в присутствии Pd-катализаторов в жидкой фазе, содержащей HCl и HBr, протекает с получением акриловой кислоты и ее сложных эфиров, β-хлоракриловой кислоты и ее сложных эфиров и подробно изучено в работах [6–12]. Из смеси C_2H_2 —CO (4 : 1) в среде HCl в присутствии PdCl_2 — HgCl_2 с добавками NH_4Cl и FeCl_3 при 80,5° С и атмосферном давлении получают *транс*-β-хлоракриловую кислоту с выходом 62,5% [6]. В качестве побочных продуктов образуются винилхлорид и небольшие количества ацетальдегида.

Карбонилирование ацетилена протекает также в присутствии системы PdBr_2 —HBr — окислитель — BuOH с добавками PPh_3 . В качестве окислителей используют FeCl_3 , O_2 , хинон [7, 8]. Для повышения скорости реакции ее проводят в среде амидов карбоновых кислот [8].

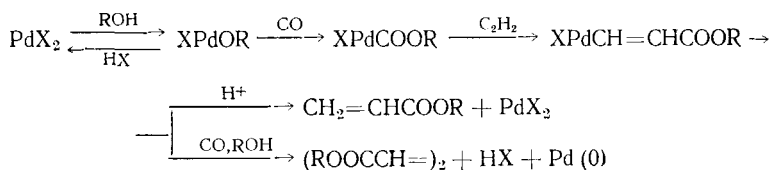
Скорость карбонилирования C_2H_2 (70° С, атмосферное давление) при использовании каталитической системы PdBr_2 — $\text{P}(\text{OPh})_3$ —HBr·ROH описывается уравнением [9]:

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

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

В присутствии катализатора PdI_2 —LiI—HCl—ROH кинетика реакции карбонилирования ацетилена описывается более сложным уравнением.

Авторами [9] предложен «алкоголятный» механизм реакции:



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

Эффективным окислителем при использовании каталитической системы $\text{PdI}_2\text{—LiI—HCl—BuOH}$ для карбонилирования C_2H_2 с получением сложных эфиров акриловой, пропионовой, малеиновой, фумаровой и янтарной кислот является хинон. При этом за катализ ответствен Pd^{4+} . Активность комплексов $\text{MPdI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{M}=\text{Li}$ или 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 каталитической системы, содержащей PdCl_2 и HI , в среде метанола и ацетона при 50°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 Pd -комплексных катализаторов, содержащих разные лиганды [15, 16]. Так, в присутствии 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 C_2H_2 с CO и O_2 . В среде метанола и ацетона при 15°C из CO , C_2H_2 и O_2 (1:1:0,1) в присутствии 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 C_2H_2 , CO и O_2 при 20°C и атмосферном давлении в присутствии PdCl_2 и этанола с добавками следующих аминокислот: *D*, *L*-трионина, *L*-глутаминовой кислоты, *D,L*-лизина· HCl , *N*-метилглицина, *L*- α -аланина, *D,L*- β -фенил- α -аланина и *D,L*-серина [16].

В реакции карбонилирования ацетилена эффективны такие Ni -катализаторы. В присутствии карбонила никеля в мягких условиях (70°C , атмосферное давление) из 1,2-диацетоксибутина-3 в среде спирт — уксусная кислота (или спирт — бензол) образуется этиловый эфир 3,4-диацетокси-2-метилена масляной кислоты, омылением которого получают ценный антибактериальный препарат — метиловый эфир β, γ -диокси- α -метилена масляной 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 HI в бензоле или в присутствии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ с различными добавками были получены производные алкилиденянтарных кислот [18]. Реакция протекает по схеме

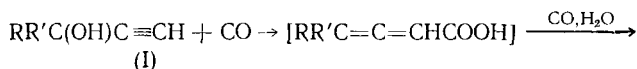
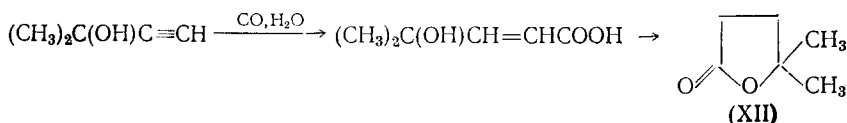


Таблица 2

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

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

(IIб) и диэфир (VII). В небольших количествах получен также 5,5-диметил-Δ^{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(NH₃)_nX₂ (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 СО и С₂Н₂ состава 1 : 1. Регенерацию Pd проводят путем обработки реакционного раствора током сухого NH₃ 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 разнообразные моно-, 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 бутadiен и его олигомеры, аллен, кетен, ди-, три- и олигомеры цикlopentadiена.

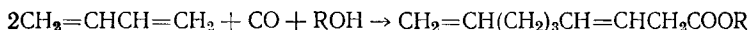
Карбонилирование простейшего диена — бутadiена-1,3 — в среде метил- или этилформиата протекает в мягких условиях (120°, 30 атм) с образованием, главным образом, сложного эфира пентен-3-овой кислоты [22]. В небольших количествах образуется сама пентен-3-овая кислота. В качестве катализатора используют 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 СО до ~900 атм [23]. Наличие примесей ацетиленовых углеводородов в бутadiене-1,3 снижает эффективность процесса. В присутствии Со₂(СО)₈ и пиридина из бутadiена-1,3, содержащего около 5% винилацетилена, СО 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 $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{PPh}_2$ (110° С, 50 атм) из бутадиена-1,3, СО и изопропанола образуется смесь изопрпиловых эфиров пентен-3-овой и нонадиен-3,8-овой кислот с выходами 26,0 и 13,5% соответственно [24]. Применение в процессе алифатических спиртов $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 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, дибутилкетон, метиловый эфир α -метилглутаровой кислоты и бутенали — образуются в незначительных количествах [25].

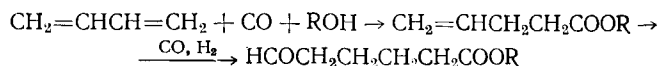
Предложен способ получения фениловых эфиров пентен-3- и пентен-2-овых кислот путем карбонилирования бутадиена-1,3 оксидом углерода в присутствии соединений формулы $\text{HX} \cdot \text{C}_6\text{RR}'\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$, где $\text{X}=\text{O}, \text{S}$; $\text{R}-\text{R}^4=\text{H}$, алкил, алкоксил ($\leq \text{C}_6$), циклоалкил, циклоалкоксил (C_3-C_{12}), арил, арилоксил (C_6-C_{12}), в присутствии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и азотсодержащих оснований с pK_a 3—10, пиридина, γ -пикколина, 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, diketоны, тетрагидротиофен, дибензотиофен, бензодиоксол-1,3 и т. п. Так, из бутадиена, СО и изопропанола в присутствии $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и PPh_3 при температуре 110° С и давлении СО 50 атм за 18 ч образовывался изопрпиловый эфир нонадиен-3,8-овой кислоты с выходом 85% [27].

Аллен карбонируется в присутствии $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{NiI}_2$ и Et_2NH в мягких условиях (20° С, 5—10 атм СО) [28]. При соотношении $(\text{Et}_2\text{NH})_2 \cdot \text{NiI}_2$ 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, Et_2NH и СО протекает через промежуточный интермедиат $\text{Et}_2\text{NC}(\text{O}) \cdot (\text{C}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{NiI}(\text{Et}_2\text{NH})_n$ [28]. Взаимодействием кетена $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ с СО в среде эфиров азотистой кислоты RONO в присутствии фосфинсодержащих комплексов L_2MX_2 (где $\text{M}=\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Rh}, \text{Ru}, \text{Ir}$, а $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), 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 пластификаторов, ϵ -капролактама, ϵ -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, MeNO₂, N-метилпирролидон, спирты C₁—C₄) 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 галогидводородные кислоты. Так, из бутадиена-1,3, CO и EtOH в присутствии (C₂H₅)₂PdCl₂, Bu₄NCl 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 α -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)₂·[P(*изо*-Pr)₃]₂ с добавкой P(*изо*-Pr)₃ 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 O₂, алкоксициклоалкенов и спиртов. Например, при обработке бутадиена смесью оксида углерода (7 атм) и O₂ (7 атм) в среде метанола и 1-метоксициклогексена в присутствии PdCl₂, CuCl₂, 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 O₂ в присутствии PdCl₂—CuCl₂, а также добавок PrCOONa и HC(OMe)₃. Так, в среде PhCH₂OH при давлении CO 144 атм и температуре 60°С образуется *транс*-(PhCH₂OOCCH₂CH=)₂ с выходом ~80% [35].

Диэфиры пентен-3-овой кислоты получают и без доступа воды и воздуха в присутствии PdCl₂, CuCl₂, солей щелочных или щелочно-земельных элементов. В результате взаимодействия бутадиена с CO в растворе безводного CuCl₂ в PhCH₂OH, NaOOCPr и HC(OMe)₃ в присутствии PdCl₂ при температуре 60°С и давлении 3 атм образовывался диэфир *транс*-PhOOCCH₂CH=CHCH₂·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 Co₂(CO)₈ смеси двух аминов серии пиридинов, хинолинов, иногда замещенных алкилами C₁—C₆ или алкенилами либо алкарилами C₇—C₁₀ или арилалкилами. В присутствии системы Co₂(CO)₈—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 Co₂(CO)₈—пиридин— β -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 (MeOH), до -5°C . Вследствие этого образуются две фазы: в верхней собирается продукт реакции — метиловый эфир пентен-4-овой кислоты, а в нижней — водно-спиртовой — содержится до $\sim 98\%$ Co катализатора, который направляется для использования во второй стадии карбонилирования [41].

Показано [42], что в реакции карбонилирования бутадиена оксидом углерода в спиртовой фазе (110°C , 48 атм CO) с образованием сложного эфира нонадиен-3,8-овой карбоновой кислоты эффективность каталитической системы $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{—X}_2$ (где X — фосфин) в среде аминов — хинолина, лутидина, N,N-диэтиланилина и лутидина-3,5 ($pK_a < 7$) — возрастает с ростом основности фосфинов в ряду $\text{P}(\text{OPh})_3 < \text{P}(n\text{-ClPh})_3 < \text{PPh}_3 < \text{P}(n\text{-MePh})_3 < \text{P}(n\text{-Bu})_3$. В присутствии третичных аминов с $pK_a > 7$ (N-метилморфолин, N,N'-диметилпиридин, N,N'-диметилпиперазин, N-метилимидазол и т. д.) выход целевого продукта снижается с 60—70 до 6—7%. Активность каталитической системы $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$ в среде аминов с $pK_a < 7$ 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 ($pK_a < 6$) желательное соотношение лиганд/ Pd = 1—3, а для «слабых» лигандов ($pK_a > 6$) оно составляет 4—100. Из бутадиена, 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° и давлении CO 35 атм в первой стадии за 2 ч и во 2-й стадии при 110°C в течение 4 ч получают метилнонадиен-3,8-оат с выходом 60% [43].

Разработан непрерывный способ получения диалкиладипинатов из бутадиена, CO и спиртов в присутствии каталитической системы $\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{—Ru—изохинолин}$ с добавкой гексана [44]. Первую стадию проводят при 130° и давлении CO 300 атм, а вторую — при 185° 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.

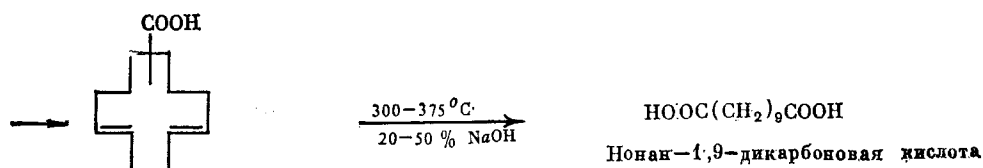
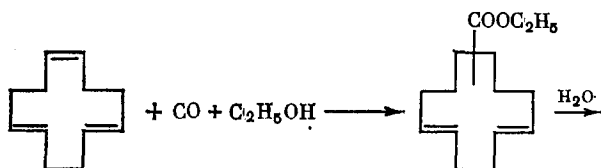
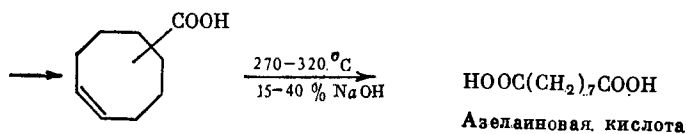
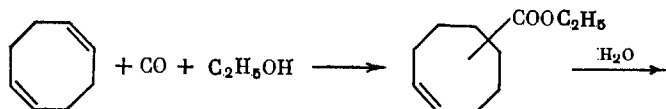
В [45, 46] предложен метод получения азелаиновой кислоты из циклооктадиена-1,5 и нона-1,9-дикарбоновой кислоты из циклододекатриена-1,5,9 путем карбонилирования диенов с образованием соответствующих сложных эфиров непредельных монокарбоновых кислот и последующим раскрытием кольца кипячением в H_2O растворах NaOH (с. 205).

Карбонилирование циклооктадиена-1,5 проводят в присутствии $\text{Rh}(\text{OAc})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ или Rh_2O , используя смесь CO и H_2 состава 2 : 1—2 при $70\text{—}85^\circ\text{C}$ и давлении 55—80 атм [45], а циклододекатриена-1,5,9 карбонируют при $50\text{—}60^\circ\text{C}$ и давлении 250—300 атм [46].

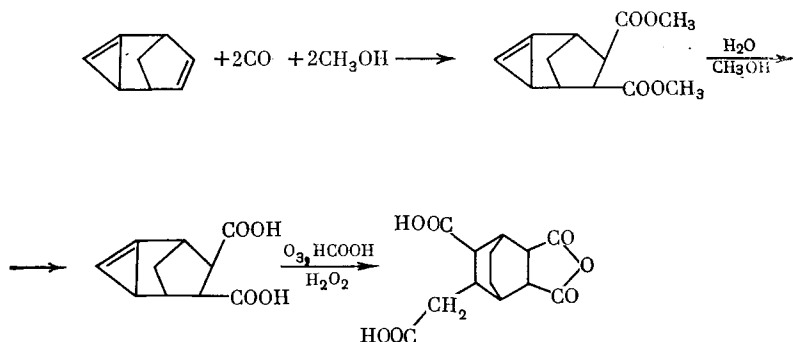
Карбонилированием циклооктадиена-1,5 в присутствии $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{PPh}_3)_2$ и AlCl_3 в среде этанола при $105\text{—}108^\circ\text{C}$ и давлении 100 атм получен этиловый эфир циклооктен-4-карбоновой-1 кислоты с выходом до 85—90% [47].

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



кает при 100–130° С, а вторая — при 140–160° [48]. Карбонилированием дициклопентадиена в присутствии PdCl_2 , CuCl_2 и CH_3OH получают диметилвый 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 «смолообразные» карбоновые кислоты получают карбонилированием тримеров и тетрамеров циклопентадиена [50]. Так, при карбонилировании дициклопентадиена, имеющего норборнадиеновую структуру, в присутствии каталитической системы $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ + пиридин (50 атм CO , 80–140° С) в среде метанола получают метилвый эфир трициклодеценкарбоновой кислоты и диметилвый эфир трициклодекандикарбоновой кислоты в соотношении 90 : 8 с общим выходом ~80%.

Алкоксикарбонилирование бутадиена проводят в среде изопропанола и в присутствии PdCl_2 с добавками четвертичных солей соединения N, P и As [51]. Экстракция насыщенными углеводородами с добавкой тех же четвертичных солей позволяет селективно отделить метилвый эфир пентен-3-овой кислоты от палладиевого катализатора, содержаще-

гося в спиртовом слое. Этим обеспечивается стабильность примененной каталитической системы. Процесс протекает с селективностью 93,2%. Эффективность карбонилирования тримера цикlopentadiена повышается, если предварительно гидрировать часть тримеров или тетрамеров цикlopentadiена. При карбонилировании частично гидрированного тримера цикlopentadiена 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 бутadiена-1,3 в присутствии PdCl_2 с добавками четвертичных солей соединений N, Р и As после введения в реакционную смесь *n*-октана и Bu_4NCl палладий на 99% переходит в фазу изопропанола. Удельная активность каталитической системы несколько возрастает при повторном ее использовании. Аналогичные результаты получены и при карбонилировании бутadiена в присутствии бис(π -аллилпалладийхлорида) с добавками тех же солей и галоидоводородных кислот [52, 53].

В [54–56] предложено отделять продукты алкоксикарбонилирования диенов (в том числе бутadiена) 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 Na_2CO_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 H_2O 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 α -метилразветвленных карбоновых кислот. При использовании кислотных катализаторов получают главным образом α,α -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% O_2 . Полученная кислота используется в хлебопекарной промышленности [58].

Для синтеза пропионовой кислоты из C_2H_4 , CO и H_2O предложены эффективные контакты, созданные на основе смесей соединений Ni и Мо 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 H_2 (3,5 атм) в присутствии $\text{NiI}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и EtI при 175° в среде водной пропионовой кислоты была получена пропионовая кислота с выходом 48,9%. В присутствии NiI_2 , $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и RPh_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–метанол–вода при 180° , начальном давлении 28 атм и концентрации воды 46,2 об.%. Добавление $MoCl_5$ к катализатору вызывает возрастание активности системы. Методом УФ-спектроскопии показано, что изменение активности, по-видимому, связано с образованием аниона $[Ru_3(CO)_{12-n}] \cdot Cl^n$, стабилизируемого 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 ($140-190^\circ C$, 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 получают 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/ЦВК-1¹ (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-метилциклопентена и циклогексена 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 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ протекает наиболее эффективно в среде уксусной кислоты. Из смеси 1-, 3-, 4-метилциклопентенов и циклогексена образуются, главным образом, 2-метил- и 3-метилциклопентанкарбоновые кислоты. Образованию 1-метилциклопентанкарбоновой-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. Со с добавкой четвертичных аммониевых соединений были синтезированы с высокими выходами ацетали. Так, из додецена-1 и смеси CO с H_2 (1:1) под давлением при $110^\circ C$ в среде метанола, содержащего

¹ 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 тридеканала [66].

Эфиры разветвленных карбоновых кислот были синтезированы карбонилированием β -алкилзамещенных α -олефинов [67]: 2-этилпентена-1, гексена-1, гептена-1, 2-бутилоктена-1, 2-гексилдецена-1, 2-октилдецена-1, 2-гексадецилэйкозена-1 или 3-пропилгексена-1. Реакции проводили при 180–200°С и давлении СО с добавками H_2 50–250 атм в присутствии Со-катализаторов, а также Ni-содержащих соединений и пиридиновых оснований в качестве промоторов. При карбонилировании 2-этилгексена-1 в присутствии лаурата Со и γ -пиколина (185°С, 180 атм) оксидом углерода с добавкой H_2 (3,5 атм) в среде CH_3OH конверсия олефина составила 90%, а селективность по метиловым эфирам нонановых 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, СО и спиртов в присутствии каталитической системы карбонил Со — пиридин (алкилпиридин) получена смесь сложных эфиров карбоновых кислот [68]. При их гидрировании на меднохромовом катализаторе (250–350 атм, 180–220°С) образуются спирты — полупродукты ПАВ. Так, при карбонилировании смеси *n*-ундецена, *n*-додецена и *n*-тридецена в среде метанола в присутствии карбонила кобальта и γ -пиколина получают смесь метиловых эфиров кислот C_{12} — C_{14} , которую гидрируют в соответствующие спирты C_{12} — C_{14} [68].

Синтез сложных эфиров линейных насыщенных эфиров карбоновых кислот карбонилированием α -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; $\text{R}'=\text{H}$, Cl, Br, алкил C_1 — C_5 , ацил C_2 — C_4 , аралкилы до C_{12}) и промоторов — хлоридов Ti, Tl, Ni, Fe, Cu, Mn, Cr, Pd, Zn, Co либо Sn. При взаимодействии гексена-1 с СО (700 атм, 90°С) 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 C_7 , состоящие на 77% из линейного изомера [69, 70]. Конверсия гексена-1 достигает 86%. В среде водного ацетона (90°С, 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 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, СО 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°С, 50 атм) получены сложные эфиры изопропилтиола с линейной и α -метилразветвленной кислотами C_7 с выходами 78,8 и 7,1% соответственно.

Изомерный состав сложных эфиров, образующихся при карбметоксилировании 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°С, 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 СО [72].

Из α -олефинов до C_{12} , C_{13} сложные эфиры карбоновых кислот получают [73, 74] в присутствии каталитических 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 $\text{A}=\text{Bu}_3\text{P}$, $(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_3\text{P}$, $(\text{PhCH}_2)_3\text{P}$, Py , пиколин или Alk-Py). В качестве лигандов также при-

меняют фосфины, фосфиноксиды, фосфиты общей формулы RR^1P^1HO , RR^1POR^2 , $RR^1POC(OH)R^2R^3$, где R, R', R¹, R² и R³ — это алкилы C₁—C₂₀. Так, в присутствии Co₂(CO)₈ и (C₈H₁₇)₂POH в среде додецилбензола из децена-1 (150° С, 70 атм, H₂/CO=1 при общей конверсии олефина 97% получена смесь альдегидов и карбоновых кислот C₁₃ в соотношении 10 : 1 [74].

Карбонилирование олефинов может быть осуществлено в трубчатом реакторе при 180° и давлении 170 атм в присутствии нафтената Co [75]. Происходило полное превращение олефина в сложные эфиры карбоновых кислот. При использовании смеси CO с 5—10% H₂ из додецена-1 были получены метиловые эфиры кислот C₁₃ 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 α-олефинов [76]. Так, при карбонилировании гексадецена-1 в присутствии системы NiI₂ — Ru — HI в водной среде (88 атм CO, 200° С) образуется смесь кислот C₁₇ (выход 94%), содержащая 31,0 кислот. линейного строения. Остальные кислоты (47,0, 13,0 и 9,0%) содержат метильную, этильную и пропильную группы в α-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 C₂H₄ оксидом углерода в среде, представляющей собой смесь метанола и этилпропионата, в присутствии системы NiI₂ — Mo(CO)₆ — EtI и PPh₃ (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 Cu с добавками соединений Pd, Rh, Ru, Ir или Co в среде протонных галоидоводородных кислот [78]. При взаимодействии децена-1 с CO и метанолом в присутствии PdCl₂, CuCl₂ и HCl в мягких условиях селективно образовывался метилундеконат.

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 (H₂O₂, 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 каталитической системе CuCl₂. 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 Co₂(CO)₈ на углеродном носителе, при 150° и атмосферном давлении из смеси C₂H₄, CO и H₂O образовывался диэтилкетон [81].

Кетоны были также синтезированы путем карбонилирования высших олефинов (C₃ — C₂₀) в смеси с этиленом в присутствии H₂ на Rh или Co-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 EtCOCHMe₂, PrCOEt, (MeCH)₂CO, PrCOCHMe₂ и Pr₂CO.

Кетоны получают также взаимодействием олефинов с CO и H₂O в присутствии карбонильных соединений Co 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 , $(Me_2CH)_2CO$, $n-PrCOCHMe_2$ и $PrCHO + Me_2CHCHO$ [83].

В реакции карбонилирования α -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 (молярное 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 *n*-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 $n-Pr_3N$ к $Co_4(CO)_{12}$ повышает активность системы в реакции гидросилилирования α -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 ~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 α -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 α -олефинов в присутствии гомогенных Pd-катализаторов при низком давлении СО или синтез-газа: На каталитической системе $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{--SnCl}_2$ в среде диоксана карбонилирование гептена-1 (185°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 $\text{PdCl}_2\cdot(\text{PPh}_3)_2\text{--PPh}_3$ в среде водного ацетона (объемное отношение ацетон : вода = 1 : 27, молярное отношение олефин : Pd = 117, 13 атм, 90°C ; 6 ч) селективность образования каприновой кислоты увеличивается до 88% при росте отношения PPh_3/Pd до 15. В отсутствие PPh_3 селективность не изменяется с ростом давления от 3 до 24 атм. Продуктами карбонилирования являются смесь каприновой и α -метилпеларгоновой кислот, а также небольшое количество ($\sim 4\%$) α -этилкаприловой кислоты.

Селективность образования линейной кислоты возрастает, когда давление СО при молярном 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.

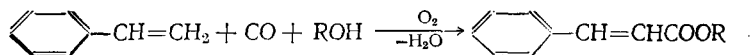
По-другому влияет давление СО на карбонилирование нонена-1 в присутствии той же каталитической системы $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ в среде ацетон – метанол. С ростом давления СО от 7 до 24 атм, а также при возрастании отношения PPh_3/Pd увеличивается выход метилкаприната [97].

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].

Метилловые 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°C и давлении СО 250–300 атм [99]. Так, из ундецена-1, СО и CH_3OH (140°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°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 Cu^{2+} или 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 полиамины – 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 Pr. Атомные отношения Pd:Cu (или Pd:Fe) составляют от 1:10 до 1:30, а Cu:P3Э (или Fe:P3Э) от 1:0,1 до 1:50 [105].

При карбонилировании стирола в присутствии комплекса $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{PPh}_3)_2$ в диоксане с селективностью 99% образуется α -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 β -фенилпропионовой кислоты [107].

Предложен улучшенный способ карбонилирования α -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 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3\text{H}$) и полимерных перфторсульфокислот с молекулярным весом выше 5000. Так, при карбонилировании пропилена в среде метанола в присутствии $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, PPh_3 и добавок $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (молекулярное отношение $\text{Pd}/\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}=1/2$, 105°С, 138 атм CO , 2 ч) образуются метиловые эфиры масляных кислот с выходом 53,4%. Селективность образования эфира *n*-масляной кислоты составляет 69,2%. Увеличение количества добавки $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ приводит к повышению конверсии пропилена в эфиры масляных кислот до 92,5%.

В мягких условиях протекает гидрокарбонилирование α -олефинов или диолефинов в присутствии $\text{PdCl}_2\text{—CuCl}_2$ 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 $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3) \cdot (\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$ с количественным выходом. Циклические олефины также легко вступают в реакцию карбонилирования [109].

Созданы каталитические системы на основе $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и алкилпиридинов (исключая пиридины с орто-заместителем), способные селективно карбонилировать олефины с внутренней двойной связью (например, додецены) 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 α -олефины, которые и подвергаются карбонилированию. Исходные α -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 β - или γ -пиколины, 3,4- или 3,5-лутидины либо этилпиридины в количестве 3–25 молей на моль кобальтового соединения. Так, при карбонилировании смеси додеценов в присутствии нафтената Co и γ -пиколина (молярное 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 гидрокарбметоксилирование высших олефинов протекает при высоком молярном отношении алкилпиридинов к Co катализатору (10–100). В противном случае резко возрастает выход эфиров разветвленных карбоновых кислот. Производительность описанных выше каталитических 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 карбметоксилирование α -олефинов и алкилнитрилов предложено про-

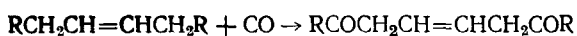
водить в присутствии Со катализаторов с добавками соединений рутения и третичных азотсодержащих оснований [115]. В присутствии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, изохинолина и $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ гексен-1 в среде метанола селективно превращается в метиловый эфир энантовой кислоты.

Диалкилкетоны можно получить из этилена (или пропилена), СО и H_2 в присутствии каталитической системы $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{—PPh}_3$ в мягких условиях (30—70°С, 1 атм) в среде водной трифторуксусной кислоты [116]. В небольших количествах образуются масляная кислота, масляный альдегид, парафины и CO_2 . Скорость реакции и изомерный состав диалкилкетонов зависят от концентрации воды в реакционной смеси. При содержании воды менее 5 об. % из C_3H_6 , СО и H_2 образуется смесь 2,4-диметилпентано-3, 2-метилгексано-3 и гептано-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 Pd—H , образующихся в результате гетеролитического захвата водорода палладиевым комплексом.

Предложен способ карбонилирования олефиновых соединений в мягких условиях в присутствии Со-катализатора и дизамещенных фосфинов $\text{RR}'\text{—PH}$ в качестве промоторов [117]. Каталитическую 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, СО и спиртов в присутствии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, промотированного пиридином, хинолином, изохинолином, как незамещенными, так и замещенными алкилами или алкенилами $\text{C}_1\text{—C}_6$, арилами, арилалкилами либо алкиларилами $\text{C}_7\text{—C}_{10}$ [118]. Процесс проводят в присутствии ингибиторов полимеризации Ph_2NH , $(\text{Ph})(\text{Me})\text{NH}$, $\text{N,N}'$ -тетраэтил-*n*-фенилендиамина, $\text{N,N}'$ -ди- β -нафтил-*n*-фенилендиамина, бензохинона, антрахинона или хлорамина. Так, из бутадиена, СО и метанола в присутствии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, пиридина и $\text{N,N}'$ -ди- β -нафтил-*n*-фенилендиамина (120°С, 300 атм СО, 1,5 ч) образуется с селективностью **98,5% метиловый эфир пентен-3-овой кислоты**. Конверсия диолефина составляет 99,5%.

В присутствии катализатора PdCl_2 реакция карбонилирования дизамещенного бутена-2 протекает с образованием диэфира ненасыщенной дикарбоновой кислоты C_6 :



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

Сложные эфиры дикарбоновых кислот получают при обработке оксидом углерода ненасыщенных карбоновых кислот $\text{C}_3\text{—C}_{15}$ 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^{2,6}]-децен-3 (или -4), 8(или -9)-карбоновой кислоты с СО (100 атм, 160°С) в присутствии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в среде водного метанола с добавкой циклогексана образуется с выходом 79,3% диметиловый эфир трициклодекандикарбоновой 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 PdCl_2 , СО, O_2 и концентрированного HCl в среде сухого ТГФ при комнатной температуре и атмосферном давлении. Например, бутен-3-ол с выходом 60% превращается в α -метил- γ -бутиролактон, а 2-метилбутен-3-ол-1 — в смесь *транс*- и *цис*-2,3-диметил- γ -лактонов состава 2 : 1. Пентен-4-ол-1 превращается в α -метил- δ -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°С 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 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Ru в среде толуола (130°С, 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 карбметоксилировании 3-(β-цианэтоксипропилена (110–120°С, 200 атм CO) в присутствии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ добавление пиридина и CH_3ONa не влияет на скорость реакции либо снижает ее [123]. При этом селективность образования метил-4-(β-цианэтоксипропирилата) возрастает с 52 до 60–70%, а селективность метил-(3-β-цианэтоксипропирилата) с 1,7 до 3,3%. Добавка 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 PdCl_2 в присутствии пиридина на карбонилирование пропилена (140–160°С, 200 атм CO). Эффективное воздействие на процесс карбонилирования оказывает введение до 7,5% H_2 в оксид углерода. Добавление PdCl_2 к $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ влияет также на карбонилирование ацетонитрила (140°С, 200 атм CO, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Ru в соотношении 1 : 2): наблюдается увеличение конверсии ацетонитрила с 28 до 80% при одновременном росте выхода γ-, β- и α-метилцианобутиратов с 18,0, 3,4 и 4,9% до 52,0, 8,8 и 17,0% соответственно [123].

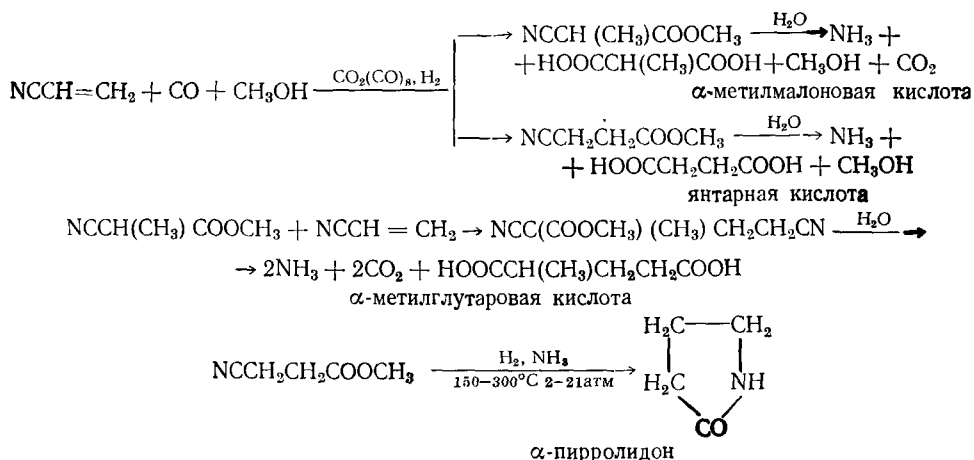
Описан процесс карбонилирования CN-содержащих олефиновых углеводородов с получением сложных эфиров соответствующих карбоновых кислот [124–128] — исходных веществ для синтеза аминокислот, которые находят широкое применение в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и биологии. Эффективными катализаторами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

Кобальтовые катализаторы промотируют оксидом γ-пиколина [125], а также оксидами различными замещенными пиридинами [126]. В качестве заместителей могут выступать не только алкильные или оксипропиловые группы, но и группы $(\text{CH}_2)_n\text{CN}$, $(\text{CH}_2)_m\text{OR}$, $(\text{CH}_2)_l\text{COOH}$ либо $(\text{CH}_2)_p\text{COOR}$ [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°С, 70 атм, $\text{CO}/\text{H}_2=1$), в присутствии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и оксида γ-пиколина в среде адиподинитрила с добавками CH_3OH конверсия составила 84,4%, причем смесь продуктов на 97,5% состояла из метилового эфира γ-цианопропионовой кислоты [127, 128]. Каталитическую систему экстрагируют из реакционной смеси 4-х кратным избытком алканов C_5 — C_8 и вновь возвращают в реакционный цикл.

Предложен способ селективного получения изомасляной кислоты карбонилированием пропилена в присутствии каталитической системы, содержащей соединения Pd^{2+} , а также соединения мышьяка в среде неорганических кислот HBr , HCl , H_2SO_4 , HI , H_3PO_4 или HBF_4 [129]. При карбонилировании пропилена в автоклаве с остеклованными стенками (105°С, 60 атм CO, 1,5 ч) в присутствии $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, AsPh_3 и 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 δ-циановалериановой кислоты получают с выходом 75% карбонилированием 3-цианобутена-1 в среде спирта и ацетона (160°, 200 атм CO) в присутствии каталитической системы $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Ru [130].

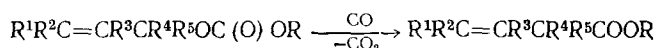
Описан процесс карбонилирования ацетонитрила в присутствии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ с получением метиловых эфиров α -метил- α -цианоксуксусной и β -цианопропионовой кислот (120–140° С, 260–300 атм, $\text{CO}/\text{H}_2=8-10$) [131]. При их гидролизе образуются соответственно метилмалоновая и янтарная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



Карбонилированием нитрила *цис*-пентена-2 в присутствии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (180° С, 310 атм) в среде смеси тетраметилсульфона 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 PR_3 (R – ароматический радикал) образуются α -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 CO , концентрация H_2O 0,9%) в присутствии $[(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{PdCl}]_2$ и PPh_3 в среде масляной кислоты образуется α -ацетоксипропионовая кислота с селективностью 67% при 96%-ной конверсии винилацетата [133].

Карбонилирование алкенилалкилкарбонатов в присутствии комплексов палладия приводит к получению алкиловых эфиров β, γ -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 CO) в присутствии $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 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 α -олефинов $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ (180–185° С, 200 атм CO) [135–137].

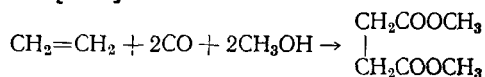
Для синтеза метилового эфира пентен-3-овой кислоты из бутадиена успешно применяют комплекс $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ – изохинолин в среде ароматического углеводорода и спирта [138, 139]. Так, из бутадиена и оксида

углерода (содержащего 3% H₂) в среде бензола, изохинолина и метанола (123°С, 300 атм СО) в присутствии Со₂(СО)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 НСl, ННО₃, Н₂SO₄ (5%-ный избыток по отношению к Со), осаждают карбонат Со водным раствором Na₂CO₃.

Предложен способ синтеза сложных эфиров дикарбоновых кислот, в том числе адипиновой, карбонилированием эфиров ненасыщенных 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 Со₂(СО)₈ (160°С, 200 атм, СО содержит 0,7% H₂) получают с выходом 77,9% эфиры насыщенных кислот, состоящие на 77% из (CH₂)₃(COOMe)₂, на 18% из смеси MeOCO—CH₂CH(Me)COOMe и MeOCOCH(Et)COOMe и на 5% из C₇H₁₁COOMe. Подобным образом получают с высоким выходом сложные эфиры других дикарбоновых кислот, преимущественно линейного строения [141]. Из метилового эфира пентен-3-овой кислоты, СО 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 молярное соотношение между третичным азотсодержащим основанием и соединением Со составляет от 2 до 25, приводит к образованию диметиладипината с выходом 96,3% [143]. Методом карбонилирования в присутствии СоS и третичных аминов (185°С, 200 атм СО) из метилового эфира пентен-3-овой кислоты был получен диметиладипинат с выходом 70,5%. При этом СоS легко выделяется и может быть использован повторно [144].

Предложен способ синтеза эфиров янтарной кислоты из C₂H₄, СО и спирта в присутствии комплексов металлов платиновой группы с добавками солей Fe, Cu, Со и таких аминокислот как глицин, аланин, валин, фенилаланин и т. д. [145]. Например, из смеси C₂H₄ с СО в составе 1 : 1 при общем давлении 80 атм (PdCl₂ глицин, 100°С) в среде метанола образуется диметилсукцинат. В ходе реакции протекает двойное карбонилирование этилена [146]:



б) Карбонилирование олефинов в присутствии кислотных катализаторов

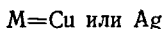
Применение в качестве катализаторов органических или неорганических кислот или комплексов кислотного характера позволяет получить путем карбонилирования непредельных соединений (олефинов, диенов) продукты, имеющие разветвление в α-положении относительно функциональной группы [1, 3]. Обычно карбонилирование проводят при температурах 20—125°С и давлениях СО до 200 атм. Катализаторами служат H₂SO₄, HF, H₃PO₄, AlCl₃, SbF₅, HSO₂Cl, FSO₂Cl, BF₃, BF₃·nROH, BF₃·nH₂O, BF₃·nRCOOH (n=1 или 2) и т. д. [147—153].

Карбонилирование α-олефинов C₂₀—C₂₄ или их смесей осуществляют в концентрированной H₂SO₄ при 10—35°С и давлении СО 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 H₂SO₄ нагретого до 45°С эйкозена-1 под давлением СО 94 атм образуется кислота C₂₁ с выходом 82,1%.

При молярном соотношении между H₂SO₄, этилформиатом и гексано-лом-1 10 : 4 : 1 суммарный выход этиловых эфиров и самих кислот до-

При карбонилировании разветвленных и линейных олефинов (2-метилбутена-2, 2,2-метилпентена-2, смесей ди- и триизобутиленов, а также гексена-1 и гептена-1) в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и этилформиата при атмосферном давлении и температуре 20—90°С образуются этиловые эфиры соответствующих кислот и непосредственно кислоты с суммарными выходами от 50 до 90%. При оптимальной температуре карбонилирования 50°С максимальные выходы этиловых эфиров кислот и самих кислот из гексена-1 и гептена-1 составили 51 и 50% соответственно [151].

Механизм карбонилирования олефинов и спиртов в присутствии указанных катализаторов изучен в [153]. Активность катализаторов возрастает с повышением их кислотности по Гаммету (H_0): $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($-11,40$) $>$ H_2SO_4 ($-10,65$) $>$ $(\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})(\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4)$ ($-10,00$) $>$ 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 α -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 , $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})(\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4)$ с добавками Cu_2O и Ag_2O . Карбонилирование протекает по схеме:



При карбонилировании пропилена в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (50°C , 60 атм) образуется главным образом метилизобутират с небольшим количеством метилдиметилвалериата и метилнеодеканоата [154]. Эффективным катализатором этого процесса является комплекс $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ с добавками Cu_2O или Ag_2O . При карбонилировании диизобутилена оксидом углерода под давлением образуются с высокими выходами смеси эфиров кислот $\text{C}_6 - \text{C}_{11}$ [155]. Аналогично из C_3H_6 , CO и H_2O в присутствии $\text{BF}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CHCOOCH}_3$, $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ и $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ образуется метилизобутират [156].

217

При использовании смеси метанола, метилизобутирата и Si_2O в мольном отношении 31,2 : 97,5 : 1 в присутствии BF_3 (50°C , 49 атм CO) с последующей подачей в реактор пропилена получают метилизобутират с 99%-ным выходом [157].

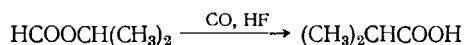
Карбонилирование пропилена ведут в 15-кратном избытке HF (30°C , 340 атм CO , 30 мин), после чего HF отгоняют и направляют на стадию карбонилирования [158, 159]. Полученный фторангидрид изомасляной кислоты подвергают гидролизу (мольное отношение фторангидрида к воде 1 : 0,2—0,4) при -40°C в присутствии акцептора $\text{HF}(\text{NaF})$. Из образовавшейся равновесной смеси ангидрида изомасляной кислоты, фторангидрида кислоты и NaHF_2 последний отделяют центрифугированием, а оставшуюся смесь ангидрида и фторангидрида разгоняют. Фторангидрид кислоты возвращают на стадию гидролиза, NaHF_2 разлагают до 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°C , 50 атм CO), и затем гидролизуют водой с образованием изомасляной кислоты [160]:



Разработан непрерывный способ получения фторангидридов кислот, в частности, изобутирилфторида, из C_3H_6 , CO и HF путем их эффективного смешивания в турбулентном смесителе (30 — 80°C , 196 атм CO) [161]. Конверсия C_3H_6 достигает 100%, селективность образования изобутирилфторида около 90%.

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



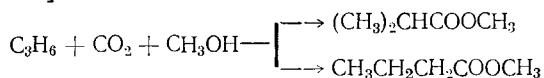
Предложен способ получения изомасляной кислоты и ее эфиров карбонилированием пропилена в автоклаве с высокоскоростной мешалкой при содержании спирта или воды в реакционной смеси не более 2 мол. % [163]. Мольное отношение H_2O (спирт) : C_3H_6 : HF : CO = 0,96 : 1 : 10 : 1,5. Процесс осуществляют в непрерывном режиме при температуре 100 — 140°C 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°C , 120 атм CO , время пребывания C_3H_6 в реакторе составляет 5 мин. При мольном отношении C_3H_6 : HF = 1 : 20 выход и селективность образования фторангидрида изомасляной кислоты достигают соответственно 95 и 96,5%. Особенностью этого процесса является то, что карбонилирование C_3H_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 C_3H_6 (мольное отношение 40 : 13 : 1) через трубчатый реактор (35,7 атм, 20°C) 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 $\text{HF} : \text{BF}_3 : \text{H}_2\text{O}$ (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_3H_8 , CO_2 и CH_3OH в присутствии $RuCl_2(PPh_3)_2$ (давление CO_2 при 20° С 45 атм температура реакции 215° С, 20 ч) в среде ацетона образуется смесь метилизобутирата и метилбутирата 1:1 с выходом 32% [169]:

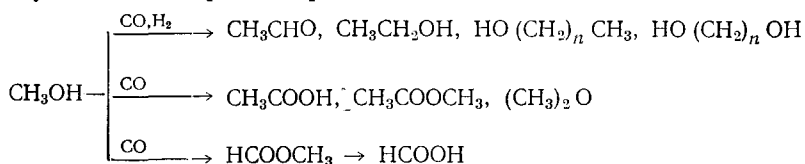


На катализаторе $HF-BF_3$ осуществлено карбонилирование ароматических углеводородов с получением альдегидов [170]. Этим способом можно карбонилировать этилбензол, кумол, ксилол, мезитилен, диизопропилбензол, дифенил, нафталин, дибензил, изобутилбензол, тетралин, толуол. В мягких условиях (20° С, 10–15 атм) из толуола и CO в присутствии каталитической системы $HF-BF_3$ в аппаратуре, изготовленной из сплавов меди, был селективно получен *n*-толуиловый альдегид с выходом 98%. Разработан непрерывный способ осуществления процесса.

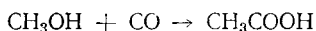
Разветвленные в положении α, α карбоновые кислоты, получаемые описанными выше методами, находят широкое применение при изготовлении синтетических смазочных материалов, отличающихся высокой химической и термической стабильностью [171], в качестве моющих средств, ингибиторов коррозии [172], инсектицидов,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

III. КАРБЕНИЛИРОВАНИЕ 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_2 , 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_2 . О перспективах использования реакций карбонилирования спиртов можно судить по публикациям [174–180].

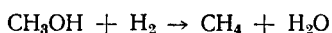
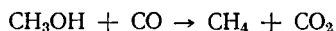
Ниже будут рассмотрены сведения по карбонилированию метанола, некоторых его гомологов и производных в условиях гомогенного и гетерогенного катализа.

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

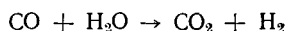
Наиболее эффективными катализаторами карбонилирования метанола с образованием уксусной кислоты являются комплексы родия. Со-

единения Co менее селективны и менее активны. Комплексы Rh с монодентатными лигандами более активны, чем с бидентатными лигандами. Бидентатные комплексы проявляют пониженную активность на начальной стадии процесса. Одинаковая скорость карбонилирования, достигаемая при использовании RhCl_3 и фосфиновых комплексов Rh^+ , свидетельствует о близости природы каталитически активных частиц, образующихся из указанных соединений в ходе процесса [180].

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



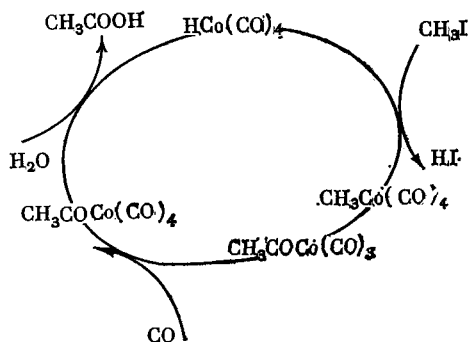
Их доля возрастает при высоких давлениях оксида углерода и низком содержании воды в системе. Увеличение концентрации I^- и H_2O способствует протеканию реакции конверсии водяного газа:



В присутствии Rh катализатора доля превращения CO по этой реакции практически не превышает 10%.

При использовании Rh и Ir катализаторов особенно важную роль играет промотор CH_3I . Скорость карбонилирования метанола пропорциональна концентрациям CH_3I и Rh и не зависит от концентраций метанола, оксида углерода и уксусной кислоты. В случае комплексов Ir скорость реакции описывается более сложной зависимостью и в значительной мере определяется составом каталитической системы и условиями осуществления процесса. Лимитирующей стадией процесса в присутствии Rh и Ir катализаторов является окислительное присоединение CH_3I 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 Co-катализатора представляется ниже приведенной схемой [182]:



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

Применение CH_3Br вместо CH_3I в качестве промотора 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 RhCl_3 , HI и CH_3I . Реакция протекает при 185°C и давлении CO 2 атм. Скорость образования уксусной кислоты описывается уравнением

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

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

В качестве катализаторов карбонилирования метанола с образованием метилацетата применяют кластеры Co и Fe общей формулы $\text{M}[\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}]$ или $\text{M}[\text{CoFe}_3(\text{CO})_{13}]$, где M — это атом водорода, катион щелочного или щелочно-земельного металла, остаток азотсодержащего гетероциклического соединения $\text{C}_3 - \text{C}_9$, $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$ либо четвертичное N -, P - или As -содержащее основание [184]. Процесс протекает в присутствии иодсодержащего промотора. Катализатор может также образовываться *in situ* из карбониллов Co и Fe в присутствии 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 отношении $\text{H}_2 : \text{CO} = 1,5 - 3$ 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 CH_3I (мольное отношение $\text{MeI}/(\text{Fe} + \text{CO}) = 4$) при давлении смеси CO с H_2 состава $1 : 1$ 270 атм и температуре 180°C приводит к образованию ацетальдегида и ацетата альдегида с выходами 62 и 18% соответственно [184].

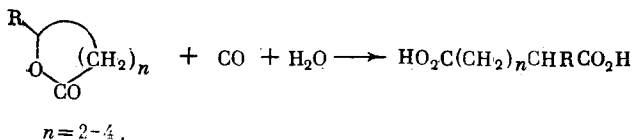
Эффективными катализаторами карбонилирования и гидроформилирования являются комплексы $\text{R}_2\text{Mg}[\text{Fe}(\text{CO})_{12}\text{C}_5\text{H}_5]_2$ и $\text{R}_4\text{Mg}[\text{Co}(\text{CO})_3 \cdot \text{PBu}_3]_2$, в присутствии которых метанол превращается в метилацетат с выходом 37% (120°C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

Чтобы снизить концентрацию алкилгалогенида (до 0,3 мол/ч) и, таким 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 $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{I}^-$ [186].

Уксусную кислоту с выходом 88,2% получают карбонилированием метанола оксидом углерода при давлении 10 атм и температуре 200°C в присутствии катализатора, приготовленного из 5 мас. частей графита, 1 мас. части RhCl_3 и 1 мас. части IrCl_3 [187]. Уксусная кислота образуется также из смеси CO и H_2 (1 : 1) в присутствии карбониллов Co и Ru и применяемых в качестве промоторов аминов, фосфинов, арсинов, стибнинов, висмутинов и галогенсодержащих соединений. Так, при взаимодействии CO с H_2 в автоклаве (280 атм, 220°C) в присутствии $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 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 спиртов $\text{C}_1 - \text{C}_3$ (74,5, 1,5, 15,5 и 8,5% вес. соответственно) [188].

В среде апротонных диполярных растворителей (простые или сложные эфиры, полиэфиры, сульфоны или амиды) из CO и H_2 в присутствии растворимого соединения Hf образуется главным образом уксусная кислота с примесью пропионовой [189].

Дикарбоновые кислоты легко образуются при карбонилировании лактонов в мягких условиях (40 атм CO , 180°C) [190, 191]:



При карбонилировании γ -валеролактона в присутствии $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, CH_3I и воды в среде капроновой кислоты была получена смесь 2-метил-глутаровой и адипиновой кислот с выходами 65,2 и 20,3% соответственно [190].

Дикарбоновые кислоты образуются с высокой селективностью при карбонилировании гликолей, в которых группы 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 CH_3I (175°C , 49 атм CO) образуется адипиновая кислота с выходом 74,0%. Ароматический гликоль — резорцин — и *n*-фенилендиинид образовывали изофталевую и терефталевую кислоты с общим выходом 15,0% [192].

Значительной активностью в синтезе уксусной кислоты из CO и H_2 обладают биметаллические катализаторы $\text{Rh}-\text{Fe}$, $\text{Rh}-\text{Mn}$, $\text{Rh}-\text{Mn}-\text{Cl}$, $\text{Rh}-\text{Ru}$ и $\text{Rh}-\text{Cr}$ [193]. Уксусная кислота селективно образуется также при карбонилировании метанола в присутствии комплексов $\text{Rh}-\text{RM}(\text{Z}) \cdot [(\text{O})_n\text{R}^1] \cdot (\text{O})_m\text{R}^2$ (где $\text{M}=\text{P}$, As , Sb ; $\text{Z}=\text{O}$, S , Se ; $\text{R}=\text{H}$ алкил; при $n=m=0$, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{OH}$, а при $n=m=0$ MR^1R^2 представляет собой гетероцикл) RhCl_3 , CH_3I и Ph_3PO [194]. При карбонилировании смеси метилацетата и метанола состава от 1:1 до 3:1 смесью CO и H_2 (от 1 до 40% H_2) в жидкой фазе в присутствии соединений родия, иодакилов, фосфинов, а также соединений Cr или Zr образуются уксусный ангидрид и уксусная кислота [195]. Под давлением (31,5 атм CO , 1,5 атм H_2 , 180°C) в присутствии $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, CH_3I , $\text{Bu}_3\text{P}^+(\text{Me}) \cdot \text{I}^-$ и $\text{Cr}(\text{CO})_6$ такое превращение происходит существенно хуже.

Карбоновые кислоты общей формулы RCOOH (где $\text{R}=\text{алкил}$ C_1-C_{17} , Ph , PhCH_2) получают карбонилированием соответствующих спиртов в присутствии гомогенного катализатора, содержащего соединения Mo (или W) или щелочной металл, а также промотор — неорганические или органические соединения Br^- или I^- [196]. Процесс можно осуществлять и в гетерогенных условиях на катализаторах, содержащих указанные выше компоненты (до 10 мас. %), нанесенные на Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , глины и т. д. При карбонилировании метанола в среде уксусной кислоты в присутствии NiI_2 , $\text{Mo}(\text{CO})_6$, LiI и CH_3I (200°C , 4,9 атм 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 γ -облучении метана в смеси с CO и CO_2 [197, 198]. Смесью уксусной кислоты и метилацетата образуется из метанола и смеси CO и H_2 (160°C , 250 атм CO) в присутствии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, NaI и EtI [199].

Эффективным катализатором карбонилирования спиртов является Ru , промотированный галогенсодержащими соединениями. Так, при карбонилировании метанола в присутствии Ru/C и CH_3I образуется смесь уксусной кислоты и метилацетата с выходами 92,2 и 4,6% соответственно [200]. Эти же продукты получают карбонилированием метанола смесью CO с H_2 (80–98% CO) в присутствии Co катализатора, соединения, способного генерировать I^- и ковалентно связанного I (1–30% от количества I^-) [201]. В качестве источника I^- используют аммонийные соли, соли щелочных и щелочноземельных металлов, соединения фосфония. Другим промотором служат X_2 , HX , RX (где $\text{X}=\text{Cl}$, Br , I) CoBr_2 , CoI_2 , CH_3I , I_2 , HI , $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Так, в присутствии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, NaI и EtI из метанола и смеси CO с H_2 (соответственно 95 и 5 атм) при давлении 140 атм и температуре 160°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, SiO_2 и Al_2O_3 , а также Mo на SiO_2 и Al_2O_3 . При карбонилировании метилацетата (250°C , 46 атм CO) в присутствии 2,5 мас. % Mo/C и CH_3I 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 V_2O_5 , P_2O_5 или $x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ (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 CH_3I при взаимодействии CH_3OH с 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 CH_3COI и $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$. Эффективность растворителей определяется растворимостью в них CH_3I . Так, повышение концентрации метанола в воде увеличивает растворимость CH_3I , что приводит к возрастанию скорости карбонилирования. В среде уксусной кислоты рост концентрации метанола не влияет на растворимость CH_3I [204].

При парофазном карбонилировании метанола в присутствии CH_3I и катализатора Co/C , промотированного солями 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 Pd и щелочных металлов связано с усилением гидрирующей функции Co катализатора [205].

Модифицирование Ni катализаторов хлоридами либо нитратами Pd или Cu повышает эффективность синтеза уксусной кислоты и метилацетата путем парофазного карбонилирования метанола. В качестве промотора используют Cl_2 , Br_2 либо I_2 или их летучие соединения в количестве $0,05\text{--}0,4$ моля на моль метанола. При парофазном карбонилировании метанола (300°C , 1 атм, смесь CO и CH_3I с молекулярным отношением $30,1:8,6:1$) в присутствии катализатора, содержащего $8,7\%$ Ni и $0,03\%$ Pd на активированном угле, получают смесь уксусной кислоты и метилацетата с суммарным выходом 80% . Конверсия метанола составляет 65% , производительность достигает $0,3$ кг $(\text{AcOH}+\text{AcOMe})/\text{л}\cdot\text{кат}\cdot\text{ч}$. Катализаторы сохраняют стабильность в течение 2 недель непрерывной работы [206].

Превращение метанола в метилацетат может быть осуществлено на палладиевом катализаторе ($0,1\text{--}1\%$ Pd), нанесенном на деалюминированный и декатионированный морденит, в проточной системе. Степень превращения метанола при 250°C , давлении 1 атм, объемной скорости $0,4$ ч $^{-1}$ и добавлении 10% CH_3I в 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 RX (где $\text{R}=\text{H}$, алкил $\text{C}_1\text{--C}_3$; $\text{X}=\text{Cl}$, Br , I), а также металлы подгрупп IA и IIA, иодид (или карбоксилат) переходного металла и азотсодержащее основание. Такая реакция протекает, например, в автоклаве в присутствии $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 2,2'-дипиридила, MeOAc , H_2O , MeI и NaI (178°C , 1110 атм), причем образуется смесь AcOH и AcOMe со скоростью $0,14$ кг/л \cdot ч [208].

Гетерогенные Rh катализаторы на носителях, в том числе на фожазитах, если их получать из 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 Rh составляет около 9 Å [209].

Из числа изученных в [210] катализаторов на основе Ni , Co и Fe наибольшую активность в карбонилировании метанола проявляли Ni контакты на активированном угле. Применение других носителей ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , сажи, графита) давало худшие результаты. На железном и кобальтовом катализаторах на активированном угле основным продуктом карбонилирования был диметиловый эфир, а выход AcOH и AcOMe не превышал 11% . При температуре 300°C , давлении 11 атм и мольном отношении $\text{CO}:\text{MeOH}:\text{MeI}=20:19:1$ в присутствии $2,5\%$ 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 Me_2O и AcOMe , а AcOH образуется при их дальнейшем карбонилировании.

Селективный синтез метилацетата осуществляют жидкофазным карбонилированием метанола в присутствии катализатора 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 VCl_4PVBg 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 NiI_2 , PPh_3 и 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 Rh/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 прокалывание ведут при более высокой температуре до 422° С. Прокалывание в среде 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 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 групп 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 $(\text{TFP})_4\cdot\text{Mg}[\text{Co}(\text{CO})_2\text{PVCu}_2]_2$ и CH_3I 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 *н*-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*-/*н*-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 *н*-изомера, а добавка иодида незначительно ускоряет реакцию, но не влияет на соотношение *изо*-/*н*-масляная кислота.

Простые и сложные эфиры при обработке синтез-газом в присутствии соединения Rh, иодида металла II группы и иодида (или бромиды) металла VIII группы превращаются в смеси карбоновых кислот или их сложные эфиры, в которых алкильная группа содержит на одно звено CH_2 больше. Так, при взаимодействии AcOMe с синтез-газом в присутствии RhCl_3 , RuCl_3 и 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°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 подсодержащих промоторов, а также соединений формулы VR^1R^2 (где $\text{V}=\text{N}, \text{P}, \text{Sb}, \text{As}$ или Bi ; R, R^1 и $\text{R}^2=\text{H}$, алкил C_1-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 Co-катализатора и γ -пиколина в качестве промотора. Катализатор готовят из октаноата кобальта, γ -пиколина, H_2O и CO в отдельном аппарате (170°C , 200 атм). Синтез проводят в аппаратах барботажного типа, CO может содержать до 5 об.% H_2 . Получаемые сложные эфиры, например, тетрагептаноат 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 CO необходимо применять более низкие температуры и давления, чем предлагается в большинстве патентных разработок. Проведение процесса в присутствии следов H_2 и применение в качестве катализатора комплекса пиридина с карбонилем Co 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 выраженными кислотно-основными свойствами, таких как Al_2O_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 (SiO_2) образуются родиевые комплексы вида $\text{O}\rightarrow\rightarrow\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}$, неактивные в катализе.

Ионным обменом между цеолитом NaX и $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ с последующим нагреванием до 400° в токе 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 CH_3I 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 CO и H_2 при температуре $50-100^\circ\text{C}$. При карбонилировании метанола в автоклаве (200°C , 80 атм CO , 80 атм H_2) в присутствии комплекса, приготовленного из фталоцианинтетрасульфоната натрия и RhCl_3 , была получена смесь метилацетата и уксусной кислоты с выходами 11 и 9% соответственно.

Добавление к Ni- или Co-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 CO от 1 до 50 атм [229]. Катализатор предварительно восстанавливают в токе H_2 при $300-400^\circ$ в течение 1 ч, а затем обрабатывают CO (10–80 об.%), содержащим N_2 , 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 IIB 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 γ -бутиролактона 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 йодиды 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 Bu_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].

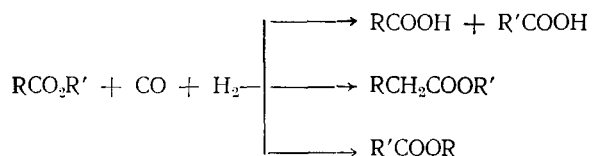
При обработке сложных эфиров моно- или дикарбоновых кислот синтез-газом в присутствии гомогенных соединений Co и Rh, а также LiI или LiBr образуются альдегиды, карбоновые кислоты и их сложные эфиры. Так, при взаимодействии метилацетата с синтез-газом ($CO/H_2=1$, 180°С, 210 атм) в присутствии $Co(AcO)_2 \cdot 4H_2O$, $Rh(acac)(CO)_2$ 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 $RhCl_3$ —графит и $RhCl_3$ —графит— I_2 , приготовленные нанесением на нефтяной или каменноугольный кокс $RhCl_3$ и I_2 в глубоком вакууме или в атмосфере инертного газа при 300° [242]. Так, пропуская через стеклянную трубку, загруженную катализатором (2% $RhCl_3$ +0,4% I_2)/C (удельная поверхность 10 м²/г) при 200° смесь $MeOH:CO=1:4$ с объемной скоростью 45 см³/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_2 (1:1) в присутствии $RuCl_3$, $RhCl_3$, MeI и PPh_3 (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, Bg^- , I^- —или их соединений. Так, обработкой метилацетата оксидом углерода в присутствии димера ацетата Rh, 1-метилимидазола и CH_3I при 175° 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_2 (1:1) в присутствии $Ru_3(CO)_{12}$ и $NaRe(CO)_2$ (240° C, 245 атм) получают смесь метил- и этилацетатов [245].

Предложен способ получения метилформиата карбонилированием метанола в присутствии метилата Na. Введение в реакционную зону $H_2N(CH_2)_6NH_2$ 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 $HO(CH_2CHRO)_nH$ (где $n=2—600$; $R=H, Me$) [247]. Реакцию проводят в температурном интервале 60—100° C. Найдены условия гидролиза метилформиата с образованием муравьиной кислоты в присутствии сильнокислотного сульфокатионита на основе стирола и дивинилбензола [248, 249]. Гидролиз проводят при 60—100° C, образовавшуюся реакционную массу переводят во второй куб-реактор, где гидролиз завершается при 100—105° C.

При взаимодействии метанола с синтез-газом ($CO/H_2=1$) в присутствии $Al(acac)_3$ (250° C, 200 атм) образуются метилацетат и метилформиат с селективностью 62,5 и 35,1% соответственно. Конверсия метанола составляет 21% [250].

Обработка алкил-, арил-, ариалкил- 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°C в присутствии каталитической системы $HF:BF_3:H_2O=5,1:1:1$ с высокой селективностью получена триметилуксусная кислота [253].

Сложные эфиры α,α -разветвленных карбоновых кислот получают карбонилированием олефинов или спиртов в присутствии BF_3 с добавлением карбониллов 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_7 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°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 этанола 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. Липидус А. Л., Пирожков С. Д. // Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ. Т. 7. М.: Изд-во ВИНТИ, 1980. С. 58.
2. Сторч Г., Голамбик Н., Андерсон Р. // Синтез углеводородов из окиси 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., Каляя 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. Из-во Сарат. ун-та, 1982. С. 103.
21. Катализ в C₁-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. Fapans 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. V. 97, 109565.
38. Заявка 2836518 ФРГ//РЖХим. 1980, 1Н52П.
39. Заявка 2837815 ФРГ//С. А. 1980. V. 92, 214910.
40. Заявка 2924785 ФРГ//РЖХим. 1981, 21Н51П.
41. Пат. 21010 Европа//С. А. 1981. V. 94, 174373.
42. Knifton J. F.//Fundam. Res. Homogen. Catal. Proc. I Int. Corpus Christi. Tex., 1978. N. Y.—L., 1979. V. 3. P. 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. V. 99, 87707.
52. Пат. 74912 Европа//С. А. 1983. V. 99, 70227.
53. Пат. 75524 Европа//С. А. 1983. V. 99, 70228.
54. Заявка 2512812 Франция//РЖХим. 1984, 8Л203П.
55. Заявка 81134526 Япония//С. А. 1982. V. 96, 142280.
56. Пат. 5859942 Япония//С. А. 1983. V. 99, 157840.
57. Пат. 2133349 ФРГ//РЖХим. 1980, 23Н30П.
58. Пат. 2134684 ФРГ//РЖХим. 1980, 11Н47П.
59. Пат. 8202190 Голландия//С. А. 1983. V. 98, 106816.
60. Пат. 4372889 США//РЖХим. 1983, 24Н45П.
61. Липидус 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. Липидус А. Л., Гильденберг Е. З., Пирожков С. Д.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 2532.
63. Липидус А. Л., Пирожков С. Д., Веллеков А. и др.//Там же. 1982. С. 2304.
64. Липидус А. Л., Пирожков С. Д., Веллеков А. и др.//Там же. 1983. С. 142.
65. Липидус 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. V. 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. V. 100, 102773.
72. Кацнельсон М. Г., Кашина В. В.//Журн. прикл. химии. 1981. Т. 54. С. 1201.
73. Заявка 2912489 ФРГ//С. А. 1981. V. 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. V. 97, 215588.
78. Пат. 84013776 Международный//С. А. 1984. V. 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. V. 103, 22172.
83. Заявка 8149333 Япония//С. А. 1981. V. 95, 97066.
84. Пат. 4258206 США//С. А. 1981. V. 94, 208332.
85. Липидус А. Л., Пирожков С. Д., Буйя М. А. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 1454.
86. Липидус 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. V. 95, 203338.
91. Магомедов Г. к.-И., Дружкоза Г. В., Школьников О. В. и др.//Новые области применения металлоорганич. соединений. М.: 1983. С. 29.
92. Пат. 4414409 США//С. А. 1984. V. 100, 34125.
93. Заявка 3034420 ФРГ//С. А. 1982. V. 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. V. 104, 129648.
102. Заявка 60231630 Япония//С. А. 1986. V. 104, 109252.
103. Заявка 56-22750 Япония//РЖХим. 1982, 11Н126П.
104. Заявка 81-22749 Япония//С. А. 1981. V. 94, 191970.
105. Заявка 81-15242 Япония//С. А. 1981. V. 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. Desplyroux B., Alper H.//Ann. N. Y. Acad. Sci. V. 415 (Catal. Transition Met. Hydrides). P. 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. V. 96, 217267.
114. Пат. 47831 Европа//С. А. 1982. V. 96, 217266.
115. Пат. 46674 Европа//С. А. 1982. V. 97, 55321.
116. Zudin V. N., Ivinich G. N., Licholobov V. A. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 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. P. 28.
120. Заявка 5872539 Япония//С. А. 1983. V. 99, 121829.
121. Alper H., Leonard D.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 511.
122. Заявка 3332018 ФРГ//РЖХим. 1985, 24Н64П.
123. Mazuda A.//J. Nat. Chem. Lab. Ind. 1980. V. 75. N 10. P. 445.
124. Пат. 4235744 США//С. А. 1981. V. 94, 139247.
125. Пат. 4238357 США//С. А. 1981. V. 94, 139252.
126. Пат. 4331612 США//С. А. 1982. V. 97, 181742.
127. Пат. 4344866 США//РЖХим. 1983, 15Н106П.
128. Пат. 41587 Европа//С. А. 1982. V. 96, 122239.
129. Пат. 4536597 США//РЖХим. 1986, 11Н50П.
130. Заявка 2648004 ФРГ//С. А. 1978. V. 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. V. 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. V. 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. V. 94, 102854.
148. Пат. 31205 Европа//С. А. 1981. V. 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 каталитических реакций. Ч. 2. Новосибирск. Изд-во Института катализа СО АН СССР, 1982. С. 152.
154. Пат. 31205 Европа//С. А. 1981. V. 95, 186654.
155. Пат. 58201748 Япония//С. А. 1984. V. 100, 138609.
156. Пат. 105699 Европа//С. А. 1984. V. 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. V. 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. V. 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 Tai S., Kyohaas, De Jovine J.*//Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1983. V. 33. P. 357.
172. *Рагулев 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. *Staeger 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. *Лавидус 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. *Scurell M. S., Johnson S. K., Svendsen H.*//Tr. 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. Discl. 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. *Krzywici A., Marzewski M.*//J. Mol. Catal. 1976. V. 6. P. 431.
227. *Scurell 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. *Yemains J., Lien K. C., Caracotsios M. et al.*//Eng. Commun. 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. V. 103, 5893.
238. Заявка 58-14324 Япония//РЖХим. 1985, 16Н53П.
239. Пат. 4356320 США//С. А. 1982. V. 98, 4312.
240. Пат. 4212989 США//С. А. 1981. V. 93, 238850.
241. Пат. 4234733 США//РЖХим. 1981, 15Н46П.
242. Пат. 53-12493 Япония//РЖХим. 1979, 12Н46П.
243. Пат. 75337 Европа//С. А. 1983. V. 99, 53156.
244. Заявка 87869 Япония//С. А. 1984. V. 100, 5874.
245. Заявка 58-144347 Япония//С. А. 1984. V. 100, 5877.
246. *Моисеев 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. V. 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