

42. Sakaki S., Takeuchi K., Sugimoto M. e. a. Ibid., 1997, v. 16, p. 2995.
 43. Carfagna C., Galarini R., Linn K. e. a. Ibid., 1993, v. 12, p. 3019.
 44. Aranyos A., Szabó K.J., Castaño A.M. e. a. Ibid., 1997, v. 16, p. 1058.
 45. Szabo K.J. J. Am. Chem. Soc., 1996, v. 118, p. 7818.
 46. Suzuki T., Fujimoto H. Inorg. Chem., 1999, v. 38, p. 370.
 47. Widhalm M., Nettekoven U., Kalchhauser H. e. a. Organomet., 2002, v. 21, p. 315.
 48. Blöchl P.E., Togni A. Ibid., 1996, v. 15, p. 4125.
 49. Ткаченко О.Ю. Дисс. ... канд. хим. наук. Москва, МИТХТ, 2005, 163 с.
 50. Hagelin H., Åkermark B., Norrby P.-O. Chem. Eur. J., 1999, v. 5, p. 902.
 51. Delbecq F., Lapouge C. Organomet., 2000, v. 19, p. 2716.
 52. Szabó K.J. Ibid., 1998, v. 17, p. 1677.
 53. Pregosin P.S., Rüegger H., Salzmann R. e. a. Ibid., 1994, v. 13, p. 83.
 54. Oslob J.D., Åkermark B., Helquist P. e. a. Ibid., 1997, v. 16, p. 3015.
 55. Sjögren M., Hansson S., Norrby P.-O. e. a. Ibid., 1992, v. 11, p. 3954.
 56. Sakaki S., Satoh H., Shono H. e. a. Ibid., 1996, v. 15, p. 1713.
 57. Solin N., Szabo K.J. Ibid., 2001, v. 20, p. 5464.
 58. Шамсиев П.С., Белов А.П. Ж. неорган. химии, 2005, т. 50, с. 1499.
 59. Шамсиев П.С., Белов А.П. Там же, 2005, т. 50, с. 1118.
 60. Cárdenas D.J., Echavarren A.M. New J. Chem., 2004, v. 28, p. 338.
 61. Carvajal M.A., Miscione G.P., Novoa J.J. e. a. Organomet., 2005, v. 24, p. 2086.
 62. Ding Y., Goddard R., Pörshke K.-R. Ibid., 2005, v. 24, p. 439.
 63. Roland S., Audouin M., Mangeney P. Ibid., 2004, v. 23, p. 3075.
 64. Ketz B.E., Cole A.P., Waymouth R.M. Ibid., 2004, v. 23, p. 2835.

УДК 541.128:546.98

Окислительное карбонилирование и сопряженные процессы с участием оксида углерода, катализируемые комплексами палладия

Л. Г. Брук, И. В. Ошанина, С. Н. Городский, О. Н. Темкин

ЛЕВ ГРИГОРЬЕВИЧ БРУК — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой Общей химической технологии Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ). Область научных интересов: металлокомплексный катализ, кинетика сложных реакций, реакции карбонилирования органических соединений, механизмы сопряженных процессов. E-mail lbruk@rol.ru

ИРИНА ВАЛЕРЬЕВНА ОШАНИНА — кандидат химических наук, доцент кафедры Химии и технологии основного органического синтеза (ХТООС) МИТХТ. Область научных интересов: металлокомплексный катализ, реакции карбонилирования.

СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ ГОРОДСКИЙ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры ХТООС МИТХТ. Область научных интересов: металлокомплексный катализ, реакции карбонилирования, колебательные реакции, математическое моделирование. E-mail Gorodsky@yandex.ru

ОЛЕГ НАУМОВИЧ ТЕМКИН — доктор химических наук, профессор кафедры ХТООС МИТХТ. Область научных интересов: металлокомплексный катализ, свойства палладиевых катализаторов, теория графов, реакции карбонилирования, колебательные реакции.

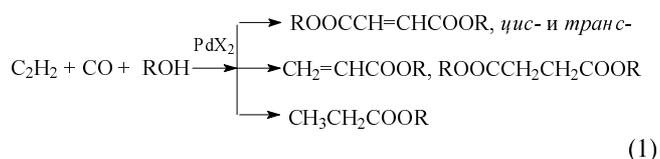
119571 Москва, пр. Вернадского, д. 86, МИТХТ, тел. (495)936-88-61, факс (495)434-87-11.

Введение

Системы, включающие комплексы палладия, обладают огромным диапазоном каталитических свойств в реакциях с участием оксида углерода и других субстратов (спиртов, алкинов, алкенов, диенов, парафинов, аренов).

Для палладийсодержащих каталитических систем очень характерно сопряженное протекание реакций различного типа. Например, в спиртовых растворах галогенидных комплексов палладия сопряженно протекают

реакции карбонилирования алкинов окислительного, аддитивного и восстановительного типа (1) [1].



(1)

Более подробно классификация реакций карбонилирования и примеры рассмотрены в [1]. Реакциям

окислительного карбонилирования посвящены многочисленные монографии [2–8], обзоры [9–11], статьи и патенты. Данный обзор посвящен реакциям окислительного карбонилирования различных субстратов в растворах комплексов Pd, изученным в последние годы, и сопряженным процессам, которым уделяется сейчас большое внимание исследователей.

Спирты, фенолы и амины

В реакциях окислительного карбонилирования (2) и (3) простейшими окислителями являются соли металлов — Pd(II), Cu(II), Hg(II), Pb(IV), которые принимают электроны и участвуют в стехиометрической реакции.

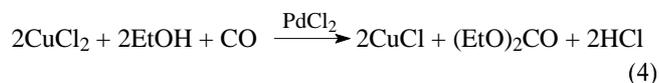


где X=Y или X≠Y и X=Y= OR, NH₂, NHR, NR₂, SR

Реокисление восстановленной формы палладия или меди делает эти процессы каталитическими. В качестве окислителей (которые в ряде случаев являются участниками реакции карбонилирования) используют CuCl₂, FeCl₃, *n*-бензохинон (Q), RONO, AgNO₂, R₂O₂ и O₂.

Спирты и фенолы

Катализируемый хлоридом палладия синтез диэтилкарбоната (ДЭК) по реакции (4) при атмосферном давлении и комнатной температуре описан впервые в 1963 г. I.L. Mador и A.U. Blackman [12].

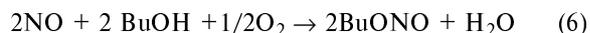


При повышении давления оксида углерода до 7,0 МПа и температуры до 125 °С в присутствии каталитической системы PdCl₂—CuCl₂ и кислорода этанол превращается в диэтилоксалат (ДЭО) (число оборотов катализатора (TON) на Pd-50) и в ДЭК (TON=37) [3]. Образованию продуктов способствует присутствие агентов, связывающих воду (НС(ОEt)₃). При исследовании различных окислителей, сокатализаторов и условий было установлено, что оксалат и карбонат в соотношении 2,5:1 можно получить с суммарной селективностью 93% в системе PdCl₂—CuCl₂—CuCl—EtOH—НС(ОEt)₃ [13]. Увеличение давления СО увеличивает соотношение ДЭО/ДЭК. Небольшие выходы ДЭО и ДЭК в жестких условиях получены и в системе PdCl₂—хинон [13]. В этой же системе в метаноле в присутствии бензоатного буфера при 20–30 °С и P_{СО}= 0,1 МПа диметилоксалат образуется с выходом на прореагировавший метанол выше 97% [14]. Реакцию катализируют соединения Pd(II) и Pd(I) — [Pd(СО)Cl]_n, причем активность комплексов Pd(I) заметно выше [14].

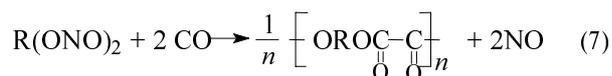
Промышленный процесс синтеза дибутилоксалата (ДБО) был разработан фирмой Ube Industries [15, 16]. В жидкофазном процессе в присутствии PdCl₂ или Pd/С используют BuONO в качестве окислителя и источника RO-групп (5).



Окисление NO в *n*-бутиловом спирте кислородом регенерирует бутилнитрит (6), который образует азеотроп с водой, легко удаляющийся из зоны реакции.



В присутствии палладия, нанесенного на активированный уголь (Pd/С), при 90 °С и давлении 6 МПа СО была достигнута селективность процесса по ДБО ~ 95%. Этот процесс позволяет экономически эффективно получать шавелевую кислоту, оксамид и этиленгликоль гидрированием ДБО. Алифатические полиоксалаты получают по реакции (7) в присутствии PdCl₂(PhCN)₂ в CH₃NO₂ при 80 °С и 6,0 МПа [17].

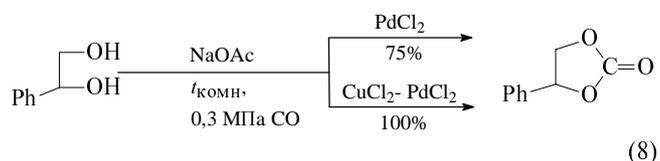


Газофазный синтез диметилкарбоната (ДМК) по технологии фирмы Ube Industries проводят на нанесенном палладиевом катализаторе (Pd/С) при 80–150 °С с использованием MeONO. При этом в реактор подают MeONO, MeOH, СО и NO.

Промышленный процесс синтеза диметилкарбоната был разработан фирмой Epichem с использованием комплексов Cu(I, II) [18–23].

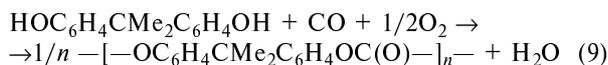
Компания General Electric предложила процесс получения β-фторалкилкарбонатов при атмосферном давлении и комнатной температуре в каталитической системе PdBr₂—Mn(acac)₂—R₃N—CH₂Cl₂ в присутствии молекулярных сит [24]. В качестве амина использовали 1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин. Выход карбоната из CF₃CH₂OH составляет 67% на спирт.

Циклические карбонаты получают окислительным карбонилированием диолов по реакции (8) [25].



Интенсивные исследования фирмы General Electric [4, 7, 26] привели к разработке метода синтеза диарилкарбонатов, в частности, дифенилкарбоната (ДФК). При изучении стехиометрических синтезов ДФК было установлено, что комплексы Pd(I) более активны, чем соединения Pd(II), причем в присутствии Pd(II) в начале опыта образуется в основном фенолсалицилат (окислительное карбонилирование PhOH в кольцо), затем начинает образовываться вместо фенолсалицилата ДФК [26]. В каталитическом синтезе при комнатной температуре и атмосферном давлении использовали [Pd(СО)Br]_n в растворах CH₂Cl₂ в присутствии третичных аминов, кислорода и сокатализаторов (CuBr, Mn(Acac)₂, MnCl₂) [27]. В последнем случае TON>500, степень превращения PhOH в ДФК~70%, и в этой системе при использовании PdBr₂ в начале опыта образуется фенолсалицилат. Во всех системах используются молекулярные сита для связывания воды. Даже в двухфазных системах с 50% NaOH—H₂O (PdBr₂—Bu₄NBr—Mn(Acac)₂—CH₂Cl₂) наличие молекулярных сит оказывается определяющим фактором.

Бисфенолы в условиях, описанных выше, образуют поликарбонаты ($\text{PdBr}_2\text{—MnX}_2$) (9) [9]:



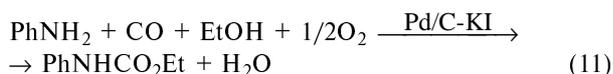
Амины

Основными продуктами реакций карбонилирования аминов по реакции (2) являются мочевины RNHCONHR (I), карбаматы (уретаны) $\text{RNHCOOR}'$ (II), по реакции (3) — оксамиды RNHCOCONHR (III) ($\text{X}=\text{Y}=\text{NR}_2$) и оксаматы $\text{RNHCOCOOR}'$ (IV) ($\text{X}=\text{NR}_2$, $\text{Y}=\text{OR}$). В определенных условиях зафиксировано образование изоцианатов RNCO (V), которые многие авторы рассматривают как интермедиаты в синтезе мочевины и карбаматов из первичных аминов.

Синтез мочевины и уретанов в реакциях окислительного карбонилирования в качестве предшественников изоцианатов, рассматривается как важнейший промышленный путь замены фосгена в производстве пестицидов и полиуретанов (через диизоцианаты). В реакциях принимают участие ароматические и алифатические первичные и вторичные амины, аминоспирты. Катализаторами процессов окислительного карбонилирования аминов служат палладий и его соединения [28—33]: система $\text{PdCl}_2\text{—CuCl}_2$ [28—31], а также соединения меди: CuCl_2 [34], и CuPc (Pc — анион фталоцианина) [33]. Активными в синтезе мочевины и карбонатов оказались также комплексы Rh [33], Co [33, 35] и Ru [36]. Образование мочевины может протекать и без окислителя [28] по реакции (10).



На металлическом Pd из *n*-дециламина образуется мочевины и оксамид с выходами 26 и 40% соответственно (на взятый амин) и $\text{TON} = 6$ [28]. В этой работе впервые обнаружена реакция двойного карбонилирования с образованием оксамидов. В присутствии кислорода реакция синтеза *N,N*-диарилмочевины в спиртовых растворах протекает при атмосферном давлении и соотношении $\text{CO/O}_2=2$ при 70—90 °С. В растворах аминов $\text{Pd}(0)$ окисляется кислородом и без дополнительных сокатализаторов, хотя эта стадия считается наиболее трудной [31]. Скорость синтеза мочевины увеличивается при использовании системы $\text{PdCl}_2\text{—CuCl}_2$. Палладий на угле с сокатализатором NaI применяют в промышленной технологии получения ароматических и алифатических карбаматов [9], сырья для производства диизоцианатов, например, для получения метиленидифенилдиизоцианата (МДИ). Карбамат по реакции (11) по методу фирмы Asahi Chemical получают с производительностью 300 г/г Pd ч с селективностью 97% при $P_{\text{CO}} = 8,0$ МПа, $P_{\text{O}_2}=0,6$ МПа и 150—160 °С.



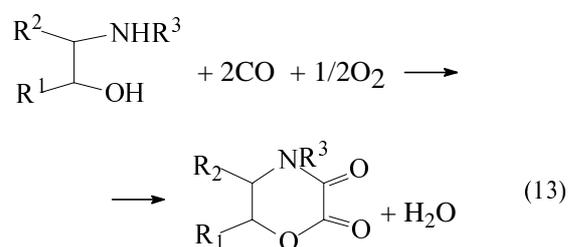
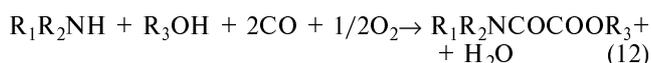
Активный катализатор реакций окислительного карбонилирования моно-, ди- и триаминов до уретанов получают при нанесении комплекса $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{bipy})$ на алюмосиликаты в присутствии NaI [32]. Например, диуретаны разного типа образуются в метаноле при 210 °С с выходом 89—100% за 18 ч при

соотношении парциальных давлений $\text{CO/O}_2=7,0/1,1$ МПа.

Каталитический синтез циклических карбаматов окислительным карбонилированием *N*-алкил-β-аминоспиртов был проведен в системе $\text{PdCl}_2\text{—CuCl}_2\text{—NaOAc}$ в диметоксиэтаноле при $P_{\text{CO}} = 0,3$ МПа и 80 °С в течение суток. Выходы оксазолидинов 75—95% [25].

Синтез карбаматов и мочевины катализируют также комплексы Cu(I,II) [33,34], Rh и Co [33,35].

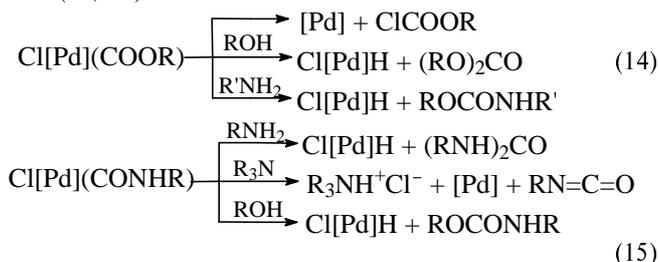
Каталитический синтез оксаматов по реакциям (12) и (13) осуществлен в системе $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2\text{—CuI—MeCN}$ с кислородом в качестве окислителя, в присутствии $\text{HC}(\text{OMe})_3$ ($P_{\text{CO}} = 8$ МПа, $P_{\text{O}_2} = 0,5$ МПа, 25 °С) [37].



Если акцепторами двух электронов выступают соли и комплексы металлов, то реакции окислительного карбонилирования становятся стехиометрическими по соединению металла [3, 9]. Стехиометрическими акцепторами электронов могут служить соединения Pd(II) [25, 31, 38], Cu(II) [34, 18], CuCl и AgOAc [39,40], $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ [3], $\text{Ti}(\text{OAc})_3$ [41].

Основные черты механизма

В реакциях окислительного карбонилирования спиртов и фенолов ключевым интермедиатом считают X_nMCOOR [13, 14, 42, 43]. Алкоксикарбонильный (арилоксикарбонильный) лиганд образуется при введении CO по связи M—OR или в результате нуклеофильной атаки молекулы спирта на карбонильный лиганд комплекса металла. Так, $\text{XPd}(\text{COOR})\text{L}_2$ синтезируют из спирта, CO и PdX_2L_2 в присутствии RONa [44] или при обмене AcOHgCOOR с PdCl_2 с последующим добавлением лиганда (PPh_3) [14, 45]. В случае аминов образуются комплексы X_nMCONHR [46]. Распад комплексов $[\text{M}]\text{—COOR}$ и $[\text{M}]\text{—CONHR}$ под действием нуклеофилов и приводит к продуктам окислительного карбонилирования — карбонатам, хлоралкилкарбонатам, мочевины, карбаматам и изоцианатам (14, 15):



Интермедиаты такого типа образуются в синтезе карбонатов и карбаматов в растворах Cu(I,II) [19, 47].

В продуктах двойного карбонилирования спиртов основной интермедиат — $L_2Pd(COOR)_2$ [14, 44] распадается под действием лигандов, CO или окислителя с образованием $(COOR)_2$.

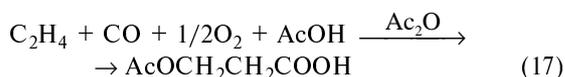
Карбонат и хлоркарбонат образуются при алкоголизе карбонильных комплексов Pd(I) [14, 48]. Оксалаты в мягких условиях образуются только в присутствии Q, вероятно, через $Q \cdot Pd_2(COOR)_2$. В случае оксамидов предполагаемый интермедиат — $ROOC-M-CO NR_2$.

Олефины и диены

В начале 1960-х годов было проведено стехиометрическое карбонилирование этилена по реакции (16) [49, 50]:



В уксусной кислоте $Pd(OAc)_2$ окисляет этилен и CO до $AcOCH_2CH_2COOH$ [50]. Этот продукт был получен с селективностью 85% в результате каталитической реакции (17) в системе $Pd(OAc)_2-LiCl-CuCl_2$ при 6,0 МПа и 140–150 °С.



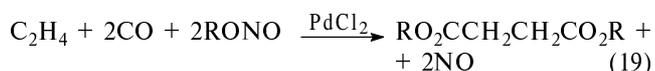
Скорость реакции ~ 2 моль \cdot л⁻¹ч⁻¹ [50]. Эта реакция была модифицирована для производства акриловой кислоты фирмой Union Oil [9] (селективность 85%, $P_{CO} = 7$ МПа, 135 °С), но не нашла промышленного применения (18).



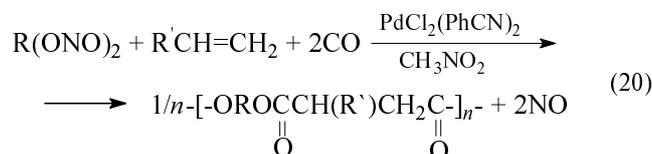
При проведении окислительного карбонилирования олефинов в спиртах образуются, в основном, два продукта [51]: β -алкокси эфиры монокислот и сукцинаты. В присутствии ортоформатов выход сукцината из этилена достигает 90%. При использовании каталитической системы $Pd/C-CuCl_2-BaCl_2$ в метаноле из стирола получают метилциннамат (Mitsubishi Kasei Coprogation) [9]. Конверсия стирола 98%, селективность выше 89%. Близкие показатели получены при окислительном карбонилировании стирола в этилциннамат в каталитической системе $PdCl_2-CuCl_2-Cu(OAc)_2-Mn(OAc)_2$ [52, 53]. Ключевым интермедиатом считают комплекс $L_nPd-COOR$ [53].

При карбонилировании бутадиена-1,3 в системе $PdCl_2-CuCl_2$ получают диэфир одного из изомеров дигидромуконовой кислоты $RO_2CCH_2CH=CHCH_2CO_2R$ [4]. Реакция β -алкоксикарбонилирования активно использовалась для синтеза разнообразных органических производных [54–56], в том числе для синтеза гетероциклических соединений за счет внутримолекулярного β -алкоксипалладирования [55]. Интересно отметить, что в продуктах этой реакции обнаружено более 98% одного из диастереоизомеров.

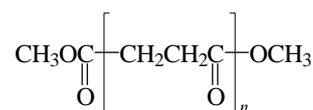
Фирма Ube Industries использовала алкилнитриты для производства сукцинатов по реакции (19) [9].



Аналогичные реакции нашли применение для получения малоната и дикарбалкоксиметилкетона окислительным карбонилированием кетена и diketена [9]. По аналогии с полиоксалагами (17) удалось провести синтез полисукцинатов по реакции (20) [57]:



Число оборотов катализатора (по олефину) составляет ~ 36 при 80 °С, $P_{CO} = 6,8$ МПа и $P_{C_2H_4} = 13,6$ МПа за 36 часов. Полимеры в случае $R = (CH_2)_6$ имеют молекулярные массы $M_g = 10680$ и $M_n = 5900$. При увеличении давления CO ($CO/C_2H_4 = 9$), образуется полиоксалаг, а при уменьшении P_{CO} ($CO/C_2H_4 = 1/9$) получается поликетон. В каталитическом синтезе поликетонов [58] (реакция сополимеризации CO и C_2H_4) при температурах > 85 °С сосуществуют два механизма инициирования (через $-Pd-H$ и через $-PdCOOCH_3$) и два механизма обрыва. Если процесс начинается с образования группы $-PdCOOCH_3$ и заканчивается метанолизом после стадии внедрения CO, образуется поликетон с двумя концевыми эфирными группами, то есть продукт окислительного карбонилирования:

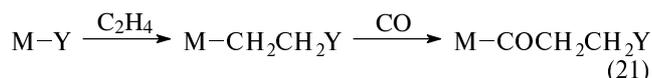


Добавление окислителя (Q) в систему $Pd(OAc)_2-n$ -толуолсульфоокислота-бипиридил увеличивает скорость сополимеризации в ~ 200 раз за счет перевода основной массы палладия в окисленное состояние Pd(II). При этом увеличивается доля эфирных концевых групп [58].

Основные черты механизма

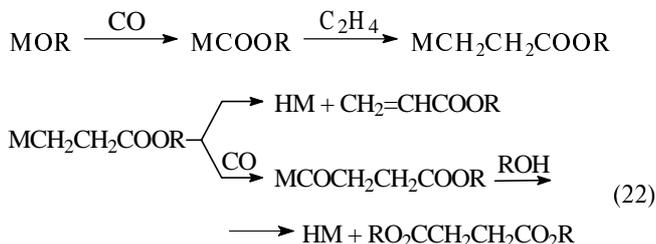
Исследования механизма реакций окислительного карбонилирования олефинов [54, 59], процесса сополимеризации CO и этилена [58], некоторых стехиометрических реакций синтеза β -алкоксиэфиров с $PdCl_2$, $Hg(OAc)_2$ и $CuCl_2$ [5] и модельных реакций [60], а также наблюдения за ходом реакций каталитического карбонилирования [8, 50, 55] позволяют схематически представить пути образования основных продуктов окислительного карбонилирования алкенов и диенов.

Маршрут I — гидроксид-, алкокси- или ацетоксиметаллирование алкена и последующие стадии внедрения CO по связи M-C приводят к ацильному производному (21).



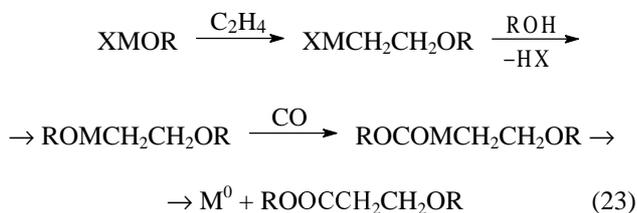
Метанолиз ацильного производного приводит к $MeOCOCH_2CH_2Y$ ($Y = OH, OR, OAc, Cl$) и восстановлению металла. Состав продуктов (регио- и стереоизомеры) межмолекулярного [59] и внутримолекулярного [56] алкоксикарбонилирования согласуется с этим механизмом.

Маршрут II реализуется в синтезах акриловой и коричной кислот (и их эфиров), сукцинатов и поликетонов (22).



Моделирование стадий механизма выполнено Хеком [60]. Похожий механизм с образованием MCONEt_2 в качестве интермедиата был предложен для процесса стехиометрического окислительного карбонилирования 1,3-бутадиена до амида $\text{C}_4\text{H}_5\text{CONEt}_2$ [61].

Маршрут III. В некоторых системах возможен, вероятно, и третий (гибридный) механизм:

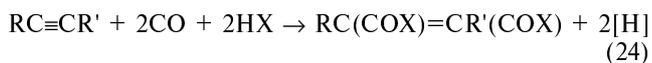


Смешанный интермедиат $\text{ROCOMCH}_2\text{CH}_2\text{OR}$ был выделен в процессе карбонилирования этилена в растворе $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ [62].

Ацетиленовые соединения

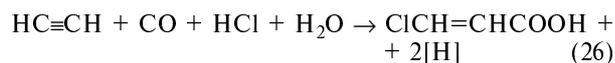
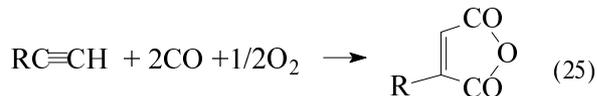
Реакции окислительного карбонилирования ацетиленовых соединений отличаются чрезвычайным разнообразием продуктов и условий реакций [2, 4, 5, 6, 63]. Эти реакции можно разделить на две группы:

(а) Карбонилирование по тройной связи с образованием α, β -ненасыщенных дикарбоновых кислот и их производных (24):

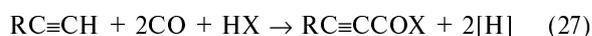


$\text{X} = \text{OH}, \text{OR}, \text{NR}_2$.

Образование ангидридов дикарбоновых кислот (25) или галоидзамещенных алкениловых кислот (26) также относится к этой группе реакций:



(б) Карбонилирование ацетиленовых соединений по $\equiv\text{C}-\text{H}$ связи с образованием алкиниловых кислот или их производных (27):



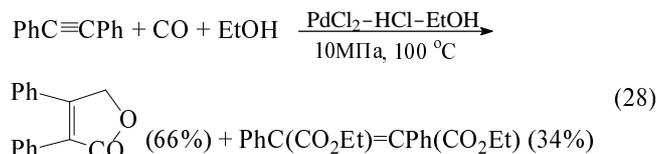
$\text{X} = \text{OH}, \text{OR}, \text{NR}_2$

Акцепторами двух электронов (или 2H) в реакциях (24, 26 и 27) являются различные окислители, включая сами алкины и продукты карбонилирования (в сопряженных процессах).

Способностью катализировать окислительное карбонилирование алкинов обладают соединения металлов VIII группы, в том числе и соединения палладия. Так, в стехиометрической реакции $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ в бензоле с ацетиленом и CO (100 °C, 10 МПа) основными продуктами окислительного карбонилирования являются хлорангидриды малеиновой и фумаровой кислот (31,7%) и хлорангидрид муконовой кислоты (38,5%) [64].

Каталитический процесс карбонилирования ацетилена впервые провели с добавками окислителя (I_2) [65]. При этом продукты окислительного карбонилирования (2,0 МПа, 50–90 °C) в системе PdCl_2-I_2 (24) образовались не за счет I_2 , которого было очень мало, а в результате сопряжения процессов окислительного (малеинат и фумарат), восстановительного (пропионат) и аддитивного карбонилирования (акрилат и сукцинат).

Изучение влияния природы галогенида в системе $\text{PdX}_2-\text{HX}-\text{ROH}$ на производительность и селективность сопряженного процесса карбонилирования ацетилена (без добавок окислителя) показало, что лучшей является система $\text{PdI}_2-\text{NaI}-\text{HCl}-\text{BuOH}$ [66, 67]. Эта система позволяет получать до 200 г/л·ч эфиров с суммарной селективностью на прореагировавший ацетилен ~80%. Селективность процесса в расчете на CO и BuOH близка к 100%. Количество продуктов окислительного карбонилирования (малеинат, фумарат) соизмеримо с суммарным количеством продуктов аддитивного карбонилирования и значительно превосходит количество пропионата. Обычно окислительно-восстановительный баланс в сопряженном карбонилировании алкинов удается свести в предположении о гидрировании олигомеров алкинов [67]. Известен единственный пример сопряженной реакции (28), в которой образуется больше продукта восстановительного карбонилирования (лактон), чем окислительного карбонилирования (диэфир) [68].



Одновременное и сопряженное образование диэфиров насыщенных и ненасыщенных моно- и дикарбоновых кислот можно использовать для получения ненасыщенных полиэфиров по реакции поликарбоалкоксилирования ацетилена в растворах гликолей [69].

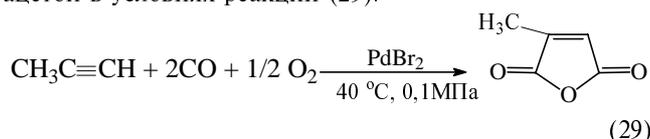
Повысить селективность процессов окислительного карбонилирования в галогенидных системах удается введением O_2 и тиомочевины в качестве лиганда [70, 71]. Использовали системы $\text{PdCl}_2-\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ и $\text{Pd}/\text{C}-\text{KI}$.

Если в «неокислительных» условиях в системе $\text{PdCl}_2-\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ фенилацетилен карбонилируется (25 °C, 0,1 МПа) с образованием продуктов окислительного (фенилмалеат — 30%, фенилфумарат — 0,5%) и восстановительного (3-фенилдигидрофуран-2-он —

34%) карбонилирования, то в присутствии O₂ образуются в основном продукты окислительного карбонилирования [71] (MeO₂CC(Ph)=CHCO₂Me (46%), PhC≡CCO₂Me (25%)). Из пропаргильового спирта в тех же условиях, но при более высоких давлениях (1,5 МПа СО, 0,5 МПа O₂, метанол, 20 °С) образуются с выходом 96% *Z,E*-диэферы [72].

Показано, что окислительное карбонилирование фенилацетилена и метилацетилена в системе PdI₂-KI-MeOH до ненасыщенных α,β-диэферов может протекать в осциллирующем режиме [73]. В зависимости от начальных концентраций и отношения СО:O₂ периодически (период 5–50 мин) изменяется активность каталитической системы, рН раствора и потенциал платинового электрода.

Типичная картина изменения характеристик процесса во времени после введения ФА приведена на рис. 1. Предложен гипотетический механизм, объясняющий феномен возникновения колебаний в реакции окислительного карбонилирования фенилацетилена [74, 75]. Колебательный режим был также обнаружен в системах: PdBr₂-LiBr-ФА-СН₃ОН; PdBr₂-LiBr-МА-СН₃ОН; PdCl₂-KI-МА-СН₃ОН; PdCl₂-KI-ФА-СН₃ОН; PdBr₂-KI-ФА-СН₃ОН; PdI₂-KI-диметил-этинилкарбинол-СН₃ОН; PdBr₂-LiBr-ФА-ацетон в условиях реакции (29).



В хлоридных и бромидных системах, содержащих палладий, в качестве окислителя применяют O₂, соли Cu(II), Fe(III), *n*-бензохинон, V₂O₅ и др. При использовании кислорода (воздуха) соли меди(II) и железа(III) выполняют роль дополнительных катализаторов процесса окисления. Так, карбонилирование α-алкинов в системе PdCl₂-CuCl₂-HCl-ROH при 0,1 МПа (СО + O₂) и комнатной температуре проходит с почти количественным выходом продуктов окислительного карбонилирования — *цис*- и *транс*- диэферы алкениловых кислот [76].

Основными продуктами карбонилирования алкинов в апротонных растворителях, содержащих ограниченное количество воды, являются ангидриды насыщенных и ненасыщенных дикислот. Возможность получения малеинового ангидрида из ацетилена и СО в системе PdBr₂-HBr-FeCl₃-ацетонитрил (диоксан) была показана Д. В. Сокольским с сотр. в 1974 г. [77]. Фенилацетилен может быть превращен с выходом 75% в фенилмалеиновый ангидрид в системе PdCl₂-CuCl₂-тетрагидрофуран-HCOOH при 20 °С и 0,1 МПа [78].

В каталитической системе PdBr₂-LiBr-органический растворитель (ацетон, ацетонитрил) с ограниченным содержанием воды процесс карбонилирования ацетилена приводит в результате новой реакции (30) к янтарному ангидриду с выходом 85% [79, 80]. Малеиновый ангидрид образуется в качестве побочного продукта.

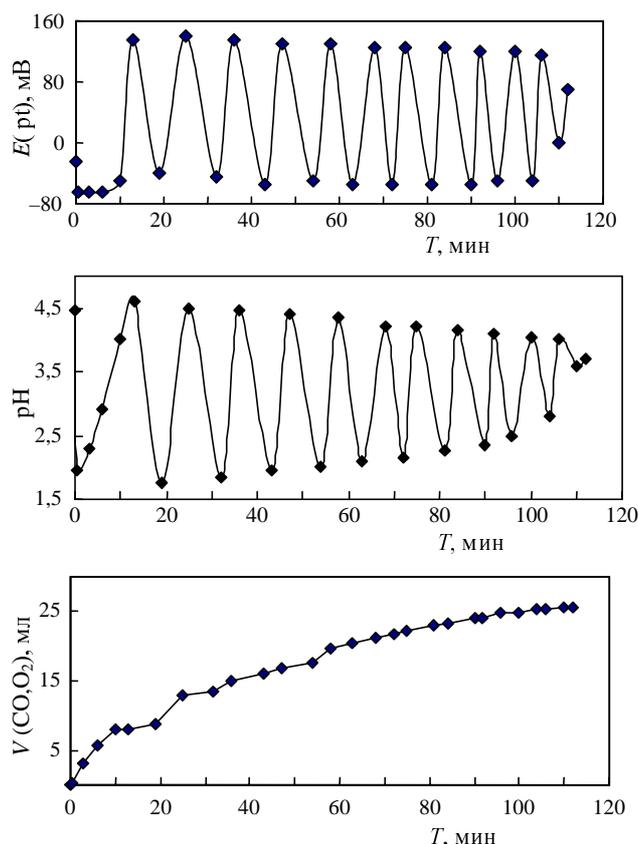
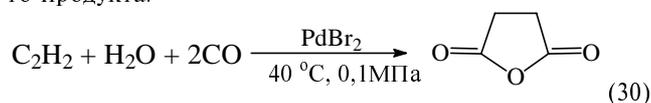


Рис. 1. Окислительное карбонилирование фенилацетилена в режиме автоколебаний.

Скорость вращения вала мешалки $W = 700$ об/мин, $[\text{KI}]_0 = 0,4$ М; $[\text{PdI}_2]_0 = 0,01$ М; $[\text{ФА}]_0 = 0,1$ М; $[\text{CO}]_0 : [\text{O}_2]_0 = 3 : 2$.

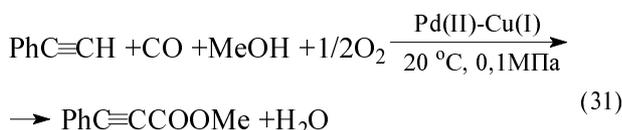
Введение кислорода и других окислителей изменяет направление процесса в сторону синтеза малеинового ангидрида [79, 80]. На кривых зависимости скоростей образования малеинового и янтарного ангидридов от парциального давления кислорода наблюдается скачок, что говорит о возможности критических явлений в системе [81]. Выбор фталоцианиновых комплексов Со и Fe в качестве дополнительных катализаторов окисления позволяет подавить образование янтарного ангидрида и повысить селективность синтеза малеинового ангидрида до 85% на ацетилен [82]. Карбонилирование метилацетилена в системе PdBr₂-LiBr-растворитель в присутствии кислорода позволяет получить цитраконовый ангидрид (реакция 29) с селективностью до 80% [63].

Идея сопряжения процессов окислительного хлорирования и карбонилирования была предложена Хемом [60] и использована при создании процесса синтеза β-хлоракриловой кислоты и ее эфиров (26) в каталитической системе PdCl₂-HgCl₂-FeCl₃ [83, 5]. Селективность синтеза β-хлоракриловой кислоты составляет 62% на ацетилен.

В результате внутримолекулярного окислительного карбонилирования образуются интересные гетероциклы [84] так же, как и при карбонилировании пропаргильовых амидов, несопряженных диалкинов, диалкинаминов [1, 70].

Циклические ненасыщенные лактоны получены из гомопротаргильных спиртов в системе PdCl₂-CuCl₂-MeOH-MeC(OEt)₃-пропиленоксид [85] при комнатной температуре и атмосферном давлении с выходом 83–94%.

Образование продуктов окислительного карбонилирования алкинов по ≡C-H связи по реакции (27) зафиксировано в палладийсодержащих системах [60] и в растворах комплексов Ni(II) [86], где Pd(II) и Ni(II) выступают акцепторами двух электронов. Каталитический синтез пропиолатов проводят в системах PdCl₂-CuCl₂-NaOAc-MeOH и Pd(OAc)₂-Q-MeOH [87] и Pd/C-KI-O₂ [70]. В первой системе реакция протекает при 0,1 МПа и комнатной температуре с селективностью 70% на алкин при 100% конверсии фенилацетилена [87]. В результате оптимизации условий синтеза была повышена селективность, снижен расход палладия и расширен круг ацетиленовых субстратов [88]. Исследование процесса показало, что истинным катализатором является система Pd(II)-Cu(I). Это позволило провести реакцию по уравнению (31) без добавок основания [89, 90]:



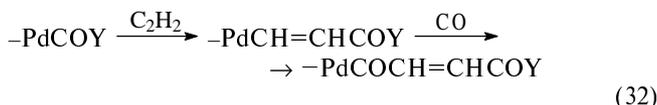
Селективность процесса достигает 85–87%. Показана возможность выделения продуктов экстракцией и многократного использования катализатора. В таком варианте процесс может быть использован для производства замещенных пропиолатов.

Добавление PPh₃ к системе Pd(OAc)₂-Q в соотношении PPh₃/Pd = 2 повышает скорость реакции примерно на порядок при сохранении селективности [91]. Замещенные пропиолаты получают и в системе PdI₂-I₂ [92] через промежуточное образование иодоалкинов.

Основные черты механизма

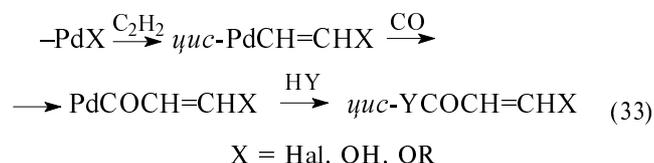
По аналогии с олефинами в реакциях окислительного карбонилирования алкинов по тройной связи также рассматривают два ключевых интермедиата в процессе карбонилирования -PdCOY и -PdCH=CHX.

Первый — PdCOY (Y = OH, OR, NR₂) после присоединения алкина по связи Pd-CO приводит к продуктам окислительного карбонилирования (32).

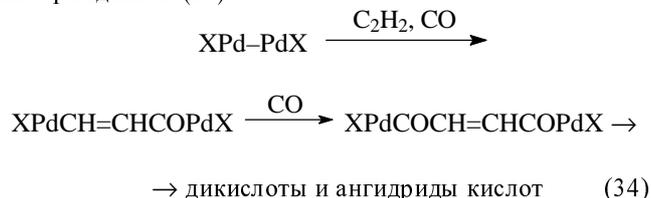


-PdCOCH=CHCOY превращается в ангидриды, дикислоты, диэфиры или лактоны.

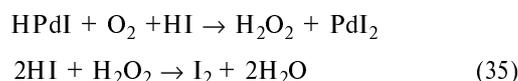
Второй ключевой интермедиат — β-винильное σ-металлоорганическое производное (33).



Третий тип ключевых интермедиатов окислительного карбонилирования ацетиленовых соединений возникает в каталитических системах, содержащих комплексы Pd(I) [11, 63, 67, 79, 80]. По имеющейся информации связь XPd-PdX в этих комплексах принимает активное участие в образовании двухядерных интермедиатов (34).

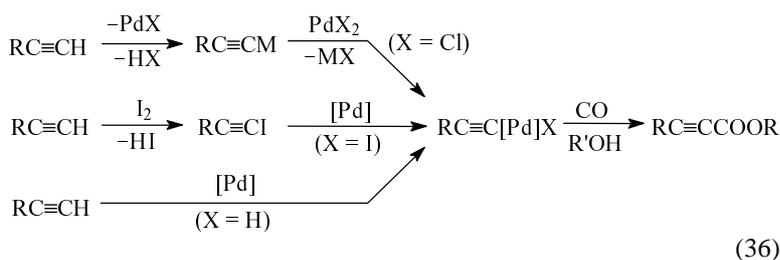


Гидридные комплексы палладия, образующиеся при распаде этих интермедиатов, осуществляют сопряжение процессов окислительного, восстановительного и аддитивного типа (реакции 1). Механизм, предложенный для автоколебательного процесса в системе PdI₂-KI-MeOH [73–75], включает нелинейные стадии взаимодействия Pd(II) и гидридного комплекса палладия с автокаталитическим накоплением соединений Pd(I) — истинного катализатора окислительного карбонилирования алкинов в данной системе. Снижения скорости реакции до нуля в режиме колебаний связаны с окислением активных комплексов палладия окислителями, образующимися в ходе процесса (H₂O₂, I₂) за счет взаимодействия гидридных комплексов палладия с кислородом (35).



Предложенный механизм позволил смоделировать появление автоколебаний в реакции окислительного карбонилирования фенилацетилена [74, 75].

Известны три принципиально различных механизма окислительного карбонилирования алкинов по ≡C-H связи (36) [91].



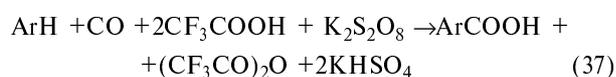
Ароматические углеводороды

Окислительное карбонилирование аренов до карбоновых кислот или их ангидридов достаточно хорошо исследовано, но не нашло коммерческого воплощения. В качестве катализаторов используют соли (комплексы) Pd(II) и Rh(III), а в качестве окислителей — большую группу соединений: FeX₃, CuX₂, TiX₃, HgX₂, K₂S₂O₈, NaNO₃, *t*-BuOOH и O₂, а также системы CuX₂-O₂, V₂O₅-O₂ и V₂O₅-FeCrO₄-O₂.

Смеси толуиловых кислот в растворах солей металлов платиновой группы (4,7 МПа СО и 150 °С) и в растворах PdCl₂, Hg(OAc)₂, и CuCl₂ в 98% H₂SO₄

(120 °С и 14 МПа) были получены Винник (1966 г.) и Генри (1967 г.) [3] с выходом около 30%. Фентон [3] в системе $\text{PdX}_2\text{-FeX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) получил *n*-толуиловую кислоту ($P_{\text{CO}} = 7,0$ МПа, 175 °С, TON = 8). Системы $\text{PdX}_2\text{-TiX}_3$, HgX_2 , и NaNO_3 в трифторуксусной кислоте оказались активными и при атмосферном давлении (TON = 7, 20–50 °С, 4 часа) [56]. Первой наиболее изученной системой была система $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-}t\text{-BuOOH-C}_3\text{H}_5\text{Cl-AcOH}$, предложенная в 1980 г. [93, 94]. Аллилхлорид в этой системе является дополнительным окислителем Pd(0). α,β -Нафтеновые кислоты получают в соотношении $\alpha:\beta = 82:18$, которое сильно меняется при добавлении 1,10-фенантролина ($\alpha:\beta = 8:92$).

В 1995 г. для окислительного карбонилирования аренов использовали систему $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-CF}_3\text{COOH}$ [94], показавшую высокую активность в окислительном карбонилировании парафинов. Образование ArCOOH в этой системе происходит по реакции (37)



Подробно систему $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-Cu}(\text{OAc})_2\text{-CF}_3\text{COOH}-(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O-O}_2$ исследовали в работе [95]. Образование комплекса $\text{Pd}(\text{OCOCF}_3)_2$ и $\text{Cu}(\text{OCOCF}_3)_2$ состава 1:1 [94] увеличивает электрофильность палладия. Наибольшие по величине значения TON получены в системах: $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-Fe}(\text{NO}_3)_2$ (TON = 250, выход толуиловых кислот 18%, $P_{\text{CO}} = 1,2$ МПа, $P_{\text{O}_2} = 0,3$ МПа, 110 °С) и $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-FeC}_2\text{O}_4$ ($P_{\text{CO}} = 1,6$ МПа, $P_{\text{O}_2} = 0,4$ МПа, 125 °С, 2 ч). При Pd:V:Fe = 1:25:13,5 и 125 °С TON = 885, выход 45%, при Pd:V:Fe = 1:13,5:21,7 и 150 °С TON = 1800, выход кислот 41% [96].

Относительно высокой активностью в синтезе карбоновых кислот из аренов обладают также комплексы Rh(I,III) в присутствии солей меди(II) [96, 97].

Имеющиеся данные о механизме окислительного карбонилирования аренов в присутствии Pd(II) и Rh(III) показывают, что важную роль в процессе окислительного карбонилирования играет стадия электрофильного замещения H^+ в ArH частицами, содержащими Pd(II) и Rh(III). Эта стадия и приводит к образованию ключевых интермедиатов ArPdX и ArRhX_2 [94, 9, 100].

Парафины

Окислительное карбонилирование парафинов протекает с разрывом C–H связи и образованием карбоновых кислот (или сложных эфиров). Простейший вариант окислительной полуреакции может быть описан уравнением (38):

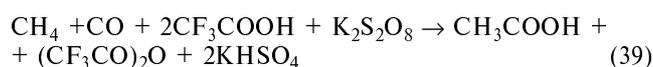


Среди систем, промотирующих и катализирующих окислительное карбонилирование парафинов — сильные протонные и апротонные кислоты [2, 101], суперкислоты [102–105], комплексы переходных металлов и лантаноидов.

В 1989 г. появилась первая публикация Фудживары с сотр. по окислительному карбонилированию циклоалканов и ациклических парафинов в системе $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-CF}_3\text{COOH}$ с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в качестве окислителя

при 80 °С и давлении CO 3 МПа [94]. Наилучшей для алканов оказалась каталитическая система $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-Cu}(\text{OAc})_2\text{-CF}_3\text{COOH}$, в которой циклогексанкарбоновая кислота из циклогексана образуется с TON = 19,8 и выходом 4,3% на RH, а изомаляная и масляная кислоты (4:1) из пропана с TON = 71 и выходом 8,7% на пропан [93].

Система Pd(II)–Cu(II)– $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ оказалась активной и для прямого окислительного карбонилирования метана до уксусной кислоты (39) [94]. При замене $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на кислород TON = 4,1. При этом в реакциях с CH_4 высокую активность проявили и соли меди без палладия (CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{OAc})_2$). Так, при 80 °С, 6 МПа ($\text{CH}_4 : \text{CO} = 2:1$) за 45 ч TON \approx 40 в системе $\text{CuSO}_4\text{-CF}_3\text{COOH}$.



Уксусная кислота и ангидрид трифторуксусной кислоты образуются в соизмеримых количествах в реакции (39).

Весьма перспективными в окислительном карбонилировании алканов оказались системы, содержащие RhCl_3 [106–108] или оксиды лантанидов [109].

В системах, содержащих Pd(II), предполагают электрофильное замещение H^+ палладием (Pd^{2+}) у C–H связи с последующим внедрением CO и восстановительным элиминированием смешанного ангидрида уксусной и трифторуксусной кислот. Cu(II) увеличивает электрофильность Pd(II) в этих системах при образовании комплекса 1:1 [94]. Способность меди катализировать реакцию окислительного карбонилирования метана и лучшие показатели в случае Cu(II) в реакции с метаном трактуются авторами в рамках цепного радикального механизма [94]. В пользу радикального механизма свидетельствует наличие индукционного периода, отсутствие кинетического изотопного эффекта в случае метана, в отличие от гексана, для которого $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 3\text{--}3,2$ в системах Pd, Pd–Cu.

Особенности механизмов реакций карбонилирования

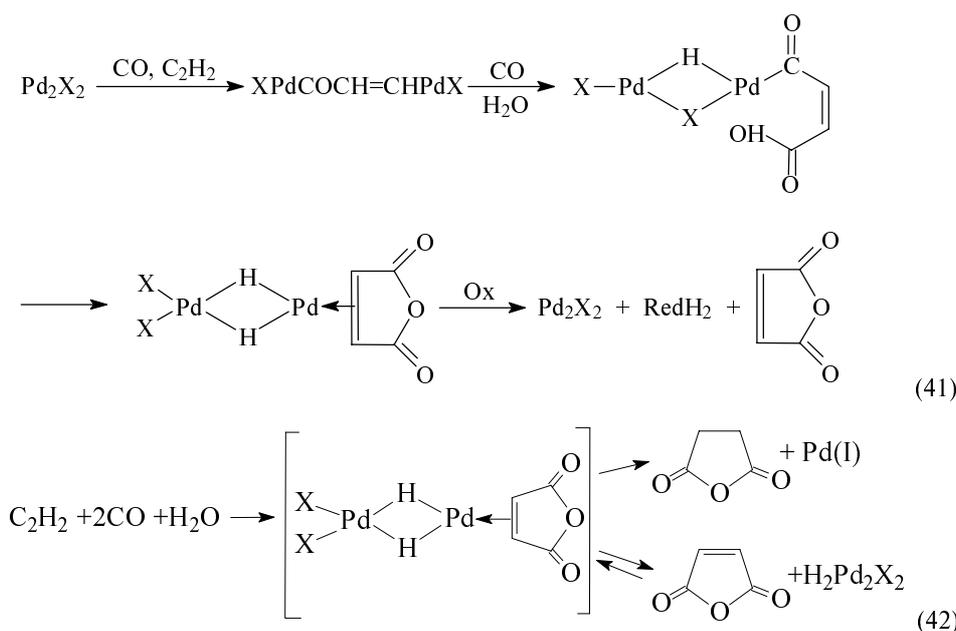
Все гипотетические механизмы карбонилирования, в которых образование продуктов происходит без участия свободных радикалов, можно разделить на две группы А и Б в зависимости от участия CO в образовании первичной связи металл–углерод.

Группа А. Образование связи M–C происходит в результате электрофильного замещения металлом иона H^+ в RH, где $\text{R} = \text{Ar}$, $\text{R}'\text{C}\equiv\text{C}$, алкил; окислительного присоединения R–X к металлу, где $\text{R} = \text{R}'\text{C}\equiv\text{C}$, Ar, алкил, $\text{X} = \text{Hal}$; электрофильного замещения металла в металлоорганическом соединении металлокатализатором (40); нуклеофильного присоединения (внутри- и межмолекулярного) к олефинам, диенам и алкинам в π -комплексах металлов.



Фрагмент RM превращается затем в ключевой интермедиат RCOM.

Группа Б. Образование связи M–C происходит в результате внедрения CO по связи M–Y или атаки координированного CO нуклеофилом Y из внешней сферы. В итоге образуется MCOY.



пряженное протекание реакций различного типа в мягких условиях. Примеры таких реакций с участием оксида углерода и других субстратов приведены выше.

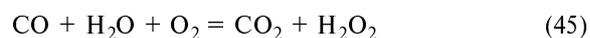
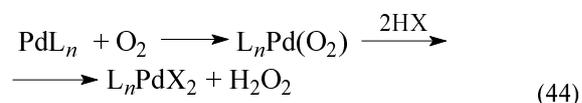
Информация о природе ключевых интермедиатов и структуре узлов сопряжения [111, 112] обеспечивает возможность целенаправленно влиять на селективность каталитического процесса. Например, в случае каталитической системы $\text{PdBr}_2\text{-LiBr-CH}_3\text{CN}$ [79–82] процесс карбонилирования ацетилена может протекать до янтарного ангидрида (аддитивное карбонилирование) [79, 80]. Процесс протекает через образова-

ние малеинового ангидрида, координированного гидридным комплексом палладия (42). Малеиновый ангидрид образуется в качестве побочного продукта.

Введение окислителя, взаимодействующего с гидридным комплексом палладия, позволяет изменить направление процесса и в качестве основного продукта получать малеиновый ангидрид, т. е. целенаправленно превратить аддитивное карбонилирование в окислительное. Теория сопряженных процессов может быть полезна и для подбора (дизайна) каталитических систем.

Классические работы середины XX века, приведшие к созданию гомогенных палладиевых катализаторов для окислительных превращений алкенов и, в значительной степени, заложившие основы теории металлокомплексного катализа вообще [114], по сути, сводились к организации последовательного сопряжения стехиометрических реакций окисления алкена палладием(II) и реокисления восстановленного палладия окислителем. В результате такого сопряжения (общим интермедиатом в котором являлось соединение палладия в низшей степени окисления) возникал каталитический цикл по палладию.

Очень интересные исследования по разработке сопряженных процессов в присутствии металлокомплексных катализаторов проведены В.А. Лихолобовым с сотр. [115]. Объединив две стехиометрические реакции — окисление CO в CO₂ фосфиновым комплексом палладия(II) (43) и превращение кислородного комплекса Pd(0) под действием кислоты (44) в одну каталитическую реакцию, авторы создали сопряженный процесс (45) [116].



Превращения ключевых интермедиатов RCOM или MCOY приводят к продуктам окислительного карбонилирования.

В реакциях карбонилирования алкинов предлагается и третий (гибридный) вариант В, когда интермедиат со связями М–С образуется из CO и алкина.

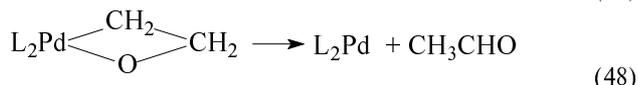
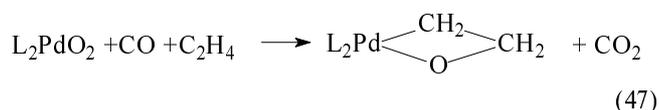
Группа В. В случае катализа комплексами Pd(I) [11, 79, 80] со связями XPd–PdX первичный предполагаемый интермедиат XPdCOCH=CHPdX образуется при внедрении и CO, и C₂H₂ (в любой последовательности). При этом в ходе взаимодействия интермедиатов с окислителем регенерируется Pd(I) (41). Роль окислителя в процессах окислительного карбонилирования чрезвычайно разнообразна. Это участие в реокислении восстановленной формы металла, в стадиях распада σ-металлоорганических интермедиатов, снятие водорода с промежуточных гидридных комплексов, образование промежуточных комплексов на всех стадиях процесса (PdX₂·CuX₂, PdX₂·PcFe, PdX₂·Q, Rh(I)–CuX₂ и др.) и окисленной формы, способной участвовать в образовании радикалов.

Сопряженные процессы с участием комплексов палладия

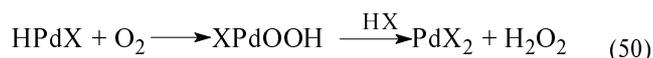
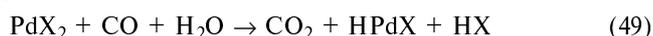
Сопряженными принято называть реакции, связанные явлением химической индукции [110], когда одна химическая реакция вызывает другую реакцию, в условиях, при которых ее протекание запрещено по термодинамическим или затруднено по кинетическим причинам. На современном уровне развития химической и ферментативной кинетики все реакции, механизмы которых содержат, по меньшей мере, один общий для стадий или маршрутов промежуточный продукт, следует считать сопряженными реакциями [111, 112]. При этом только наличие общих интермедиатов в последовательности стадий процесса обеспечивает термодинамическое сопряжение реакций в рамках нового стехиометрического уравнения [113].

Уникальные свойства палладия, высокая реакционная способность его соединений обеспечивают со-

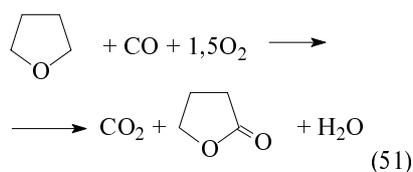
На базе реакции окисления оксида углерода (II) было разработано еще несколько сопряженных [116] с окислением CO в CO₂ процессов: окисления этилена в ацетальдегид при катализе комплексом Pd(0), синтез диалкилкетонов. Механизм сопряженного окисления CO и этилена, по мнению авторов, выглядит следующим образом (46—48).



Необходимо отметить, что в отличие от многих других случаев, каталитические системы для вышеприведенных процессов являются результатом поиска, основанного на информации о возможных механизмах «сопрягаемых» реакций. Авторами настоящего обзора предложен механизм сопряжения для реакции (45), отличный от (43, 44) и включающий образование и превращение другого ключевого интермедиата — гидридного комплекса палладия (49, 50).



Эта гипотеза была проверена в каталитических системах PdHal₂—органический растворитель (Hal — Cl, Br, I; органический растворитель — диоксан, тетрагидрофуран (ТГФ)). Было показано, что вода окисляется до H₂O₂ без фосфиновых лигандов и добавок кислоты [117]. К сожалению, большая часть образующегося пероксида водорода или гидропероксида палладия тратится на окисление растворителя (ТГФ). Поэтому стехиометрию процесса в тетрагидрофуране корректнее отражает уравнение (51).



Специальными экспериментами было показано, что в тех же условиях (30 °С, атмосферное давление) не происходит окисление тетрагидрофурана с заметной скоростью в отсутствие палладия или оксида углерода. Аналогичные результаты по сопряженному окислению тетрагидрофурана получены ранее в работе [118].

Введение добавок различных алкенов (циклогексен, октен, стирол, 4-винилциклогексен) в условия сопряженного процесса приводит к образованию продуктов их гидрокарбокислирования — карбоновых кислот [119]. Поскольку

известно, что гидридные комплексы палладия катализируют гидрокарбокислирование алкенов [120], то эти результаты согласуются с предложенным механизмом сопряжения (см. схему).

Формально можно считать, что в реакции (45) осуществляется термодинамическое сопряжение экзоэргонической реакции окисления CO до CO₂ и эндоэргонической реакции окисления воды до H₂O₂. По существу, в результате кинетического сопряжения стадий (49) и (50) возникает новая реакция (45) с термодинамически благоприятными условиями для синтеза пероксида водорода из CO, воды и кислорода.

В случае сопряженного с окислением CO синтеза γ-бутиролактона имеет место кинетическое и термодинамическое сопряжение (итоговое уравнение (51)), но существенно именно кинетическое сопряжение (общий интермедиат XPdOOH), поскольку термодинамических ограничений в реакции окисления тетрагидрофурана кислородом в γ-бутиролактон нет. Еще более интересный случай кинетического сопряжения представляет собой карбонилирование алкенов в условиях сопряженного процесса (см. схему). Гидридный комплекс палладия, образующийся в ходе окисления CO в CO₂, катализирует гидрокарбокислирование алкенов в соответствующие кислоты. Карбонилирование при катализе фосфиновыми комплексами палладия алкенов в кислоты и их производные протекает в существенно более жестких условиях [120, 121].

На основе имеющегося опыта создания каталитических систем и теории химического сопряжения может быть предложен алгоритм подбора каталитических систем для реакций с термодинамическими или кинетическими ограничениями. Сначала необходимо понять природу ограничений и идентифицировать интермедиат, образование которого затрудняет протекание желаемой реакции получения целевого продукта. Далее необходимо подобрать реакцию, позволяющую получать указанный интермедиат в приемлемых условиях. Будем называть эту реакцию базовой вслед за Н.А. Шиловым [110]. Базовая реакция должна обеспечить получение ключевого интермедиата в мягких условиях с достаточной скоростью. Если в реакционную систему добавить реагенты, необходимые для

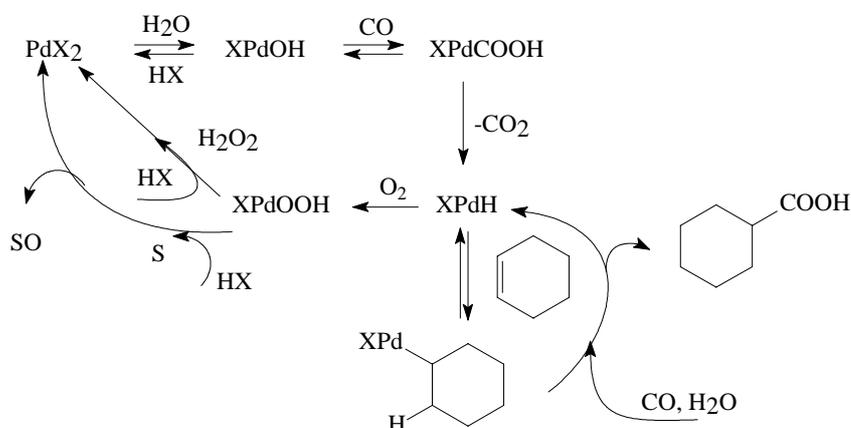


Схема. Сопряжение реакций окисления CO, тетрагидрофурана (S) и гидрокарбокислирования олефинов

получения целевого продукта, то его синтез будет протекать в мягких условиях и с высокой скоростью. Авторы данного обзора предлагают называть этот подход дизайном каталитических систем на основе принципа кинетического сопряжения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 01-03-32883, 04-03-33014, 05-03-08134, 05-03-33151).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Temkin O.N., Bruk L.G.* Oxidative Carbonylation (Homogeneous). In: Encyclopedia of Catalysis. Ed. T. I. Horvath. New York: J. Wiley & Sons, Inc, 2003, v. 5, p. 394–424.
2. *New Syntheses with Carbon Monoxide.* Ed. J. Falbe. Berlin: Springer, 1980.
3. *Нефедов Б.К.* Синтезы органических соединений на основе окиси углерода. М.: Наука, 1978, с. 222.
4. *Sheldon R.* Chemicals from Synthesis Gas. Dordrecht, Holland: D. Reidel Publ., 1983.
5. *Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А.* Ацетилен: Химия. Механизмы реакций. Технология. М.: Химия, 1991, с. 416.
6. *Tsuji J.* Palladium Reagents and Catalysis: Innovations in Organic Synthesis. New York: Wiley, 1996.
7. *Klausener A., Jentsch J.-D.* In: Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds. Eds. B. Cornyls, W.A. Herrman. VCH, 1996, v. 1, p. 169–187.
8. *Ugo R.* In: Catalysis in C₁ Chemistry. Ed. W. Keim. Dordrecht, Holland: D. Reidel Publ., 1983, p. 135–167.
9. *Tsuji J.* Synthesis, 1990, p. 739–749.
10. *Темкин О.Н., Брук Л.Г., Шуляковский Г.М.* Хим. пром-сть, 1983, № 5, с. 22–28.
11. *Темкин О.Н., Брук Л.Г.* Успехи химии, 1983, т. 52, № 2, с. 206–243.
12. US Patent № 3,114,762, 1963.
13. *Fenton D.M., Steinwand P.J.* J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 701–704.
14. *Темкин О.Н., Жир-Лебедь Л.Н.* Кинетика и катализ, 1984, т. 25, с. 316–324, 325–330.
15. Патент Германии № 2838856, 1979.
16. US Patent № 4,229,589, 1980.
17. *Pawlow J.H., Sadow A.D., Sen A.* Organometallics, 1997, v. 16, p. 1339–1342.
18. *Saegusa T., Tsuda T., Isajama K., Nishijima K.* Tetrahedron Lett., 1968, p. 831–833.
19. *Saegusa T., Tsuda T., Isajama K.* J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 2976–2978.
20. US Patent № 4,318,862, 1982.
21. *Haggin J.* Chem. Eng. News, 1987, v. 65, p. 27.
22. *Chauvel A., Delmon B., Hüldeich W.F.* Appl. Catal., 1994, v. 115, p. 173.
23. *Morris G.E., Oakley D., Pippard D.A., Smith D.J.H.* J. Chem. Soc., Chem Commun., 1987, p. 410–411, p. 411–412.
24. BRD Patent № 2,950,096, 1980.
25. *Tam W.* J. Org. Chem., 1986, v. 51, p. 2977–2981.
26. *Hallgren J.E., Matthews R.O.* J. Organomet. Chem., 1979, v. 175, p. 135.
27. *Hallgren J.E., Lucas G.M., Matthews R.O.* Ibid., 1981, v. 204, p. 135–138.
28. *Tsuji J., Iwamoto N.* J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1966, p. 380.
29. *Шелудяков Ю.Л., Голодов В.А., Сокольский Д.Н.* Докл. АН СССР, 1979, № 249, с. 658.
30. *Alper H., Hartstock F.W.* J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1985, p. 1141.
31. *Giannoccaro P.* J. Organomet. Chem., 1987, v. 336, p. 271–278.
32. *Valli V.L.K., Alper H.* Organometallics, 1995, v. 14, p. 80–82.
33. *Leung W., Dombek B.D.* J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, p. 205–206.
34. *Brackmann W.* Disc. Faraday Soc., 1968, v. 46, p. 122–126.
35. *Maddinelli G., Nali M., Rindone B. e. a.* J. Mol. Catal., 1987, v. 39, p. 71–77.
36. *Taqi Khan M.M., Haligudi S.B., Rao N.S.* Ibid., 1990, v. 59, p. 303–309.
37. *Murahashi Shun-Ichi, Mitsue Y., Ike K.* J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1987, p. 125–127.
38. *Stern E.W., Spector M.L.* J. Org. Chem., 1966, v. 31, № 2, p. 596–597.
39. *Tsuda T., Isegawa Y., Saegusa T.* Ibid., 1972, № 17, v. 37, p. 2670.
40. *Saegusa T., Tsuda T., Nishijima K., Isayama K.* Tetrahedron Lett., 1968, v. 30, p. 3379.
41. *Saegusa T., Tsuda T., Isayama K.* Ibid., 1967, v. 42, p. 4123.
42. *Темкин О.Н., Каляя О.Л., Мехрякова Н.Г., Флид Р.М.* Тез. докл. V Межд. конгр. по металлоорганической химии, 1971, т. 2, с. 61–62.
43. *Graziani M., Uguagliati P., Carturan G.* J. Organomet. Chem., 1971, v. 27, № 1, p. 275–278.
44. *Rivetti F., Romano U.* Ibid., 1978, v. 154, p. 323–326.
45. *Жир-Лебедь Л.Н., Кузьмина Л.Г., Стручков Ю.Т., Голодов В.А.* Коорд. химия, 1978, т. 14, с. 1046–1052.
46. *Angelici R.L.* Acc. Chem. Res., 1972, v. 5, p. 335–341.
47. *Koch P., Cipriani G., Perrotti E.* Gazz. Chim. Ital., 1974, v. 104, p. 599–605.
48. *Стромнова Т.А., Кузьмина Л.Г., Варгафтик М.Н. и др.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 720–725.
49. *Tsuji J.* New J. Am. Chem., 2000, v. 24, p. 127–135.
50. *Medema D., R. van Helden, Kohll C.F.* Inorg. Chim. Acta, 1969, v. 3, p. 255–265.
51. *Fenton D.M., Steinwand P.J.* J. Org. Chem., 1972, v. 37, № 12, p. 2034–2035.
52. *Эльман А.Р., Болдырева О.В., Сливинский Е.В., Локтев С.М.* Изв. АН. Сер. хим., 1992, № 3, с. 552–557.
53. *Владимирова Т.В., Эльман А.Р., Сливинский Е.В., Локтев С.М.* Нефтехимия, 1993, т. 33, с. 416–424.
54. *James D.E., Stille J.K.* J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 1810–1823.
55. *Semmelhack M. F. e. a.* Pure Appl. Chem., 1990, v. 62, p. 2035–2040.
56. *Alper H., Hartstock F.W., Despeyroux B.* J. Chem. Soc., Chem Commun., 1984, p. 905–906.
57. *Pawlow J.H., Sadow A.D., Sen A.* Organometallics, 1997, v. 16, p. 5659–5663.
58. *Drent E., Budzelaar P.H.M.* Chem. Rev., 1996, v. 96, p. 663–681.
59. *James D.E., Hines L.F., Stille J.K.* J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 1806–1809.
60. *Heck R.F.* Ibid., 1972, v. 94, № 8, p. 2712–2716.
61. *Hoberg H. e. a.* J. Organomet. Chem., 1984, v. 260, p. 121–127, v. 275, p. 249–256.
62. *Нефедов Б.К., Сергеева Н.С., Эйдус Я.Т.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 2494–2495.
63. *Брук Л.Г., Темкин О.Н.* Хим. пром-сть, 1993, № 5, с. 57–63.
64. *Tsuji J., Morikawa M., Kiji J., Iwamoto N.* J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 2095.
65. BRD Patent 1138760, 1962.

66. Lines C. B., Long R. Preprints Division of Petrol. Chem. Inc. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 14, № 2.
67. Всесвятская Н.Ю., Брук Л.Г., Стромнова Т.А. и др. Ж. орган. химии, 1978, т. 14, с. 473–477.
68. Tsuji J., Nogi T. J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 1289–1292.
69. Темкин О.Н., Брук Л.Г., Болдырева Л.Б. и др. Высокмолек. соедин., 1988, т. 30А, № 4, с. 844.
70. Chiusoli G.P., Costa M., Pergreffì P. e. a. Gazz. Chim. Ital., 1985, v. 115, p. 691–696.
71. Gabriele B., Costa M., Salerno G., Chiusoli G.P. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, p. 1007–1008, 1994, p. 1429–1430.
72. Gabriele B., Costa M., Salerno G., Chiusoli G.P. J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1994, p. 85–87.
73. Malashkevich A.V., Bruk L.G., Temkin O.N. J. Phys. Chem. A., 1997, v. 101, p. 9825–9827.
74. Городский С.Н., Захаров А.Н., Кулик А.В. и др. Кинетика и катализ, 2000, т. 42, № 2, с. 280.
75. Городский С.Н., Калнова Е.С., Брук Л.Г., Темкин О.Н. Изв. АН. Сер. хим., 2003, № 7, с. 1452–1461.
76. Alper H., Despreux B., Woell J.B. Tetrahedron Lett., 1983, v. 24, p. 5691–5694.
77. Авт. свид. № 335934. Бюл. изобр., 1976, № 7; авт. свид. № 447028. Бюл. изобр., 1976, № 2.78.
78. Zargarian D., Alper H. Organometallics, 1991, v. 10, p. 2914–2921.
79. Bruk L.G., Oshanina I.V., Kozlova A.P., Vorontsov E.V., Temkin O.N. J. Mol. Catal. A: Chem., 1995, v. 104, p. 9–16.
80. Брук Л.Г., Ошанина И.В., Козлова А.П. и др. Изв. АН. Сер. хим., 1998, № 6, с. 1104–1105.
81. Брук Л.Г., Ошанина И.В., Закиева А.С. и др. Кинетика и катализ, 1998, т. 39, № 2, с. 183–186.
82. Брук Л.Г., Козлова А.П., Маршаха О.В. и др. Изв. АН. Сер. хим., 1999, № 10, с. 1899–1905.
83. Брайловский С.М., Шестакова В.С., Темкин О.Н. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, с. 326–329.
84. Kondo Y., Shiga F., Murata N. e. a. Tetrahedron, 1994, v. 50, p. 11803–11812.
85. Tamaru Y., Hojo M., Yoshida Z. J. Org. Chem., 1991, v. 56, p. 1099.
86. Fananas F. J., Hoberg H. J. Organomet. Chem., 1984, v. 277, p. 135–142.
87. Tsuji J., Takahashi M., Takahashi T. Tetrahedron Lett., 1980, v. 21, p. 849–850.
88. Vasilevsky S.F., Trofimov B.A., Mal'kina A.G., Brandsma L. Synth. Commun., 1994, v. 24, p. 85–88.
89. Зунг Т.Т., Брук Л.Г., Темкин О.Н. Изв. АН. Сер. хим., 1993, № 10, с. 1806–1809.
90. Zung T.T., Bruk L.G., Temkin O.N. Mendeleev Commun., 1994, p. 2–3.
91. Bruk L.G., Temkin O.N. Inorg. Chim. Acta, 1998, v. 280/1–2, p. 202–210.
92. Zung T.T., Bruk L.G., Malashkevich A.V., Temkin O.N. Mendeleev Commun., 1995, p. 3–4.
93. Fujiwara Y., Jintoku T., Takaki K. Chemtech., 1990, p. 636–640.
94. Fujiwara Y., Takaki K., Taniguchi Y. Synlett., 1996, p. 591–599.
95. Гельбштейн А.И. Ж. общ. химии, 1990, т. 60, № 1, с. 123–130.
96. Лещева А.А. Автореферат дисс. ... канд. хим. наук. Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1999.
97. US Patent № 4,221,920, 1977.
98. US Patent . № 4,431,839, 1981.
99. Лещева А.А., Калиновский И.О., Погорелов В.В., Гельбштейн А.И. Кинетика и катализ, 1998, № 39, с. 381–388.
100. Aoyama Y., Yoshida T., Sakurai K., Ogoshi H. Organometallics, 1986, № 5, p. 168–173.
101. Ланидус А.Л., Пирожков С.Д. В: Итоги науки и техники, серия «Кинетика и катализ». М.: ВИНТИ, 1980, т. 7, с. 58.
102. Patz R., Weisberger G. Chem. Ber., 1967, v. 100, p. 84.
103. Yoneda N., Takahashi Y., Fukura T., Suzuki T. Bull. Chem. Soc. Jap., 1986, v. 57, p. 2819.
104. Farouk O., Marcelli M., Prakash G. K.S., Olah G.A. J. Am. Chem. Soc., 1988, v. 110, p. 864.
105. Delavarenne S., Simon M., Fauconet M., Sommer J. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1989, p. 1049–1050; J. Am. Chem. Soc., 1989, v. 111, p. 383–384.
106. Lin M., Sen A. Nature, 1994, v. 386, p. 613.
107. Cheraikin E.G., Boyko G.N., Bezruchenko A.P. e. a. J. Mol. Catal., A: Chem., 1998, v. 129, p. 15–18.
108. Lin M., Hogan T. E., Sen A. J. Am. Chem. Soc., 1996, v. 118, p. 4574–4580.
109. Asadullah M., Taniguchi Y., Kitamura T., Fujiwara Y. Appl. Organomet. Chem., 1998, v. 2, p. 277–284.
110. Шилов Н.А. О сопряженных реакциях окисления. Москва, 1905, 304 с.
111. Темкин О.Н., Брук Л.Г., Бончев Д. Теор. и эксперим. химия, 1988, № 3, с. 282.
112. Темкин О.Н., Брук Л.Г., Зейгарник А.В. Кинетика и катализ, 1993, т. 34, № 3, с. 445–462.
113. Boudart M. J. Phys. Chem., 1983, v. 87(15), p. 2786.
114. Мусеев И.И. π -Комплексы в жидкофазном окислении олефинов М.: Наука, 1970, 242 с.
115. Зудин В.Н., Лихолобов В.А., Ермаков Ю.И. и др. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 4 с. 921–926.
116. Лихолобов В.А., Ермаков Ю.И. Там же, 1980, т. 21, № 4, с. 904–914.
117. Абдуллаева А.С., Грива Е.А., Ошанина И.В. и др. Мат. 6-ой Рос. конф. «Механизмы каталитических реакций». Москва, 2002, т. 2, с. 44–45.
118. Эльман А.Р., Сливинский Е.В., Локтев С.М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1989, с. 2188.
119. Абдуллаева А.С. Автореферат дисс. ... канд. хим. наук. Москва, МИТХТ, 2005, 24 с.
120. Носков Ю.Г., Симонов А.И., Петров Э.С. Кинетика и катализ, 2000, т. 41, № 4, с. 564–570.
121. Yoshida H., Sugita N., Kudo K., Takezaki Y. Bull. Chem. Soc. Jap., 1976, v. 49, № 8, p. 2245–2249.