

Гомогенные палладиевые катализаторы гидрокарбоалкокислирования метилацетилен и аллена в синтезе алкилметакрилатов: современное состояние и перспективы

Ю. Г. Носков, Е. Г. Клигер, Е. М. Караськова, Г. А. Корнеева

ЮРИЙ ГЕННАДИЕВИЧ НОСКОВ — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории карбонилирования Объединенного центра исследований и разработок (ОЦИР). Область научных интересов: металлокомплексный катализ реакций карбонилирования, органический синтез с участием комплексов переходных металлов. E-mail NoskovYG@yrd.ru

ЕКАТЕРИНА ГЕОРГИЕВНА КЛИГЕР — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории карбонилирования ОЦИР. Область научных интересов: металлокомплексный катализ в карбонилировании и смежных процессах. E-mail KligerEG@yrd.ru

ЕЛЕНА МИХАЙЛОВНА КАРАСЬКОВА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории каталитических синтезов на основе оксидов углерода и углеводов Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН). Область научных интересов: катализ комплексами металлов процессов карбонилирования. E-mail elena_mi@mail.ru

ГАЛИНА АЛЕКСАНДРОВНА КОРНЕЕВА — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории каталитических синтезов на основе оксидов углерода и углеводов ИНХС РАН, заведующая лабораторией карбонилирования ОЦИР. Область научных интересов: катализ комплексами металлов процессов карбонилирования.

119333 Москва, Ленинский просп., 55/1, стр. 2., ОЦИР, тел. (495)730-61-01, факс (495)954-47-98, E-mail KorneevaGA@yrd.ru, Korneeva@ips.ac.ru

Введение

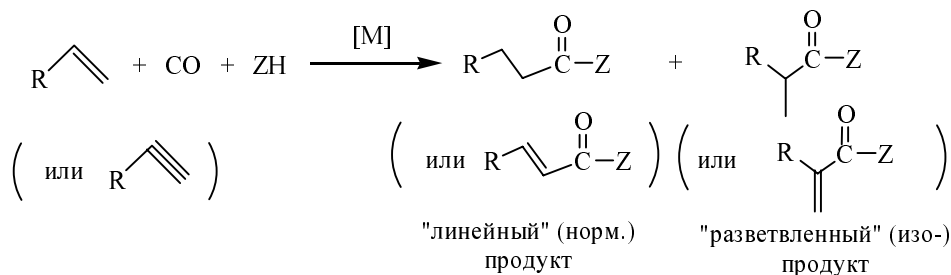
Карбонилирование непредельных соединений представляет собой удобный одностадийный способ получения ценных кислородсодержащих продуктов на базе доступного сырья нефтяного происхождения. Таким сырьем могут быть олефиновые и ацетиленовые углеводороды, а также углеводороды с сопряженными и кумулированными С=C-связями (схема 1).

Катализируемое кобальтом и родием гидроформилирование (оксосинтез) олефинов (Z = H), уже много десятилетий является основным промышленным способом получения альдегидов и далее на их основе — спиртов, мировое производство которых превышает 7 млн. т в год.

Две другие реакции — гидрокарбоксилирование (Z = OH) и гидрокарбоалкокислирование (Z = R'O)

применяются более ограниченно. К наиболее известным производствам следует отнести катализируемое карбонилами никеля получение пропионовой и акриловой кислот карбонилированием этилена и ацетилен фирм BASF и Union Carbide. Ввиду чрезвычайной токсичности карбонила никеля его коммерческое применение ограничивают: на начало 2000-х годов синтез пропионовой кислоты на никеле оставался только у BASF [1]. На смену никелю приходят палладиевые катализаторы. Заметим, что у BASF уже давно имеются наработки по применению комплексов палладия [2].

Процесс карбонилирования для производства метилметакрилата (ММА) в последние годы приобретает все большую актуальность. ММА является основным метакриловым мономером, по оценкам SRI Consulting в 2004 году общемировой спрос на него превысил



R = Alk; Z = H, HO, R'O; M = Co, Rh, Ni, Pt, Pd и др.

Схема 1

2,1 млн. т в год. Эксперты прогнозируют, что среднегодовые темпы роста мирового спроса на метилметакрилат на период до 2008 г. составят 3,2%.

В настоящем обзоре обсуждается современное состояние разработок по катализируемому комплексами палладия гидрокарбоалкоксилированию метилацетилена и аллена и перспективы использования этих процессов для получения алкилметакрилатов.

Методы получения ММА

В настоящее время существует пять промышленных способов получения ММА [1, 3], среди которых на долю ацетон-циангидринного метода приходится около 90% мирового производства. Разработанный еще в 1930-е годы ацетон-циангидринный метод использует достаточно дорогое сырье и экологически опасен (применение высокотоксичной синильной кислоты, большое количество неорганических отходов). В этой связи весьма заманчиво выглядит перевод синтеза ММА на сырье нефтяного происхождения без использования таких продуктов как аммиак, ацетон и серная кислота. Разрабатываемые и существующие способы получения ММА используют в качестве сырья углеводороды и кислородсодержащие соединения C_2-C_4 : этилен, пропилен, ацетон, метилацетилен, изобутен и *трет*-бутиловый спирт [4]. Процессы карбонилирования, а именно три из них — гидрокарбоксилирование, гидрокарбометоксилирование и гидроформилирование доминируют среди прочих. Гидрокарбометоксилирование этилена, катализируемое палладиевыми комплексами, легло в основу нового, разработанного Lucite International, двухстадийного процесса синтеза ММА через метилпропионат с последующей конденсацией его с формальдегидом. Взаимодействие этилена с монооксидом углерода, а также водой или спиртом в присутствии каталитической системы, включающей соединение палладия и фосфиновый лиганд, достаточно хорошо известно [5]. Проблема состоит в том, что описанные катализаторы довольно быстро дезактивируются, а их частая замена делает процесс экономически невыгодным.

Исследователи Lucite предложили новые каталитические системы на основе комплексов Pd(0) с оригинальными бидентатными фосфиновыми лигандами, такими, например, как 1,2-бис(ди-*трет*-бутилфосфинометил)бензол, в присутствии органических сульфокислот [3, 6–9]. Были получены очень хорошие результаты: при 80–100 °C и давлении 1 МПа реакция осуществлялась со средней скоростью около 5000 каталитических циклов в час, а начальная скорость составляла 20000–40000 каталитических циклов в час. При этом необходимость в дополнительном количестве стабилизирующего фосфинового лиганда отсутствует и катализаторы обладают чрезвычайно высокой стабильностью [10]. Процесс прошел пилотные испытания. Было показано, что его внедрение позволит снизить стоимость производства ММА на 40%. В настоящее время компания занимается организацией промышленного производства на двух предприятиях с мощностью 120000 и 250000 т/г, которые по плану вступят в строй в 2008 и 2011 годах [11, 12].

Другим перспективным способом получения ММА является одностадийный процесс карбонилирования метилацетилена. В качестве источника метилацетиле-

на может быть использована метилацетилен-алленовая фракция (МАФ), выделяемая из фракции углеводородов C_3 при производстве этилена и пропилена. МАФ в настоящее время не находит квалифицированного использования и обычно ее подвергают гидрированию с целью получения дополнительного количества пропилена [13]. Вместе с тем, расчеты показывают, что количество МАФ, образующейся при производстве 1 млн. т этилена, вполне достаточно для синтеза 40–50 тыс. т ММА [4]. Поскольку аллен может быть изомеризован в метилацетилен, в этом процессе участвуют оба компонента МАФ. К тому же существует принципиальная возможность получения ММА непосредственно из аллена. В обоих случаях стехиометрию химического превращения отражает схема 1, поэтому процесс является практически безотходным.

Катализаторы гидрокарбоалкоксилирования и гидрокарбоксилирования

Впервые в качестве катализаторов гидрокарбоксилирования и гидрокарбоалкоксилирования (гидроэтерификации) были применены карбонилы металлов [14]. Изначально исследования проводились в лабораториях фирмы BASF в 1930–1940-х годах, но их подробное описание появилось несколько позже [15]. Наилучшими катализаторами были карбонилы никеля и кобальта, но для достижения высокого выхода в каталитическом процессе требовались очень жесткие условия: 200–250 °C и давление 7–20 МПа и выше. Иногда условия реакции удавалось смягчить посредством введения промотирующих добавок. Вместе с тем, по реакции (схема 1) из терминальных непредельных субстратов всегда образовывалось почти равное количество региоизомерных продуктов, линейных и разветвленных кислот или эфиров. Обычно в практических целях используется только один региоизомер, поэтому применение этой реакции ограничивалось карбонилированием низших гомологов — этилена и ацетилена, а также теми редкими случаями, когда региоизомерный состав катализата не важен.

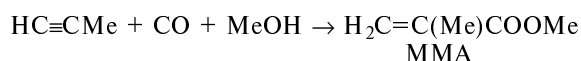
Новый этап поиска эффективных катализаторов начался с публикации в конце 1960-х годов результатов группы сотрудников BASF, использовавших комплексные соединения палладия общей формулы PdX_2L_2 , где L — третичный фосфин с алкильными или арильными заместителями, $X=Br, Cl$ и др. [16]. Палладиевые катализаторы позволили осуществлять реакцию (схема 1) при температурах около 100 °C с селективностью по сложным эфирам или кислотам свыше 95%. С этого момента количество работ по использованию комплексов палладия в гидрокарбоалкоксилировании и гидрокарбоксилировании стремительно росло. Было установлено, что давление окиси углерода может быть снижено до 1–3 МПа, а активностью и региоселективностью катализатора можно управлять посредством варьирования электронных и стерических свойств фосфинового лиганда L и введением промоторов. В конце 1980-х годов стало ясно, что каталитические свойства палладиевых металлокомплексов зависят также от силы координации анионного лиганда X с центральным атомом. Появилась тенденция к замене сильнокоординирующих галогенид-анионов на слабокоординирующие анионы органических сульфокислот и др., благодаря чему существ-

Основные характеристики процессов гидрокарбоалкоксилирования и гидрокарбокислирования терминальных непредельных соединений в присутствии комплексов металлов VIII группы

Активный металл	Промотор	Субстрат	Условия реакции		Продукт, выход, %
			T, °C	P, МПа	
Ni	Hal ⁻ , H—Hal	Алкены, алкины	200—300	20—40	Кислоты, сл. эфиры, 80—90
Co	Пиридин	Алкены	180—220	20	Сл. эфиры, 70—95
Pd	Третичные фосфины, диарил-2-пиридил фосфины; HX, X=Hal, SnCl ₃ , RSO ₃	Алкены, алкины, стиролы	80—110	1—4	Кислоты, сл. эфиры, >95
Rh, Ir	H—Hal	Алкены	150—220	3—6	Кислоты, 90—95

венно расширился круг карбонилируемых субстратов. Состояние в области палладиевого катализа гидроэтерификации на рубеже 1990—2000-х годов отражено в достаточно полном обзоре [1]. О преимуществах палладиевых катализаторов можно судить по данным табл. 1, составленной по многочисленным публикациям.

В последнее десятилетие вновь возрос интерес к палладиевым катализаторам карбонилирования благодаря исследовательской работе, проведенной в начале 1990-х годов компанией Shell под руководством Е. Дрента. Было показано, что использование гомогенных палладиевых металлокомплексных катализаторов позволяет осуществлять реакцию гидрокарбометоксилирования метилацетилена в умеренных условиях (1—6 МПа, 45—90 °C) с скоростью 20000—100000 каталитических циклов в час [17, 18]:



Такое количество циклов соответствует выходу ММА 18—90 т на 1 кг палладия, что при условии регенерации последнего весьма приемлемо с технико-экономической точки зрения. Успех достигнут, главным образом, за счет использования катионных комплексов палладия с фосфиновыми лигандами специфического строения и точной настройке соотношения компонентов каталитической системы. При этом требуется достаточно высокая степень очистки метилацетилена от сопутствующего аллена. Была сконструирована и успешно апробирована пилотная установка получения ММА [19]. Сразу же отметим, что экстремально высокая каталитическая активность относится только к ацетиленовым углеводородам, в случае олефинов наблюдается «обычная» активность около 1000 каталитических циклов в час.

В последние 20 лет были предприняты систематические исследования механизма действия палладиевых металлокомплексов. В этой связи нельзя не упомянуть работы, выполненные в НИФХИ им. Л.Я. Карпова под руководством проф. Э.С. Петрова, обобщенные в обзорах [20, 21]. Было установлено, что гидрокарбокислирование олефиновых углеводородов при катализе комплексом PdCl₂(Ph₃P)₂, осуществляется по гидричному механизму с участием трех типов гидридных интермедиатов общей формулы HPdCl(CO)_n(Ph₃P)_{2-n} (n = 0, 1, 2), региоселективность которых по продуктам линейного строения снижается с ростом числа n.

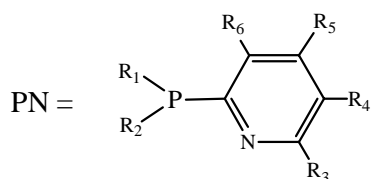
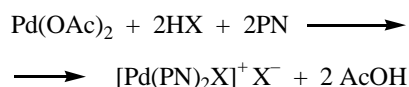
Такой же механизм сохраняется в случае гидрокарбоалкоксилирования на комплексе PdCl₂(Ph₃P)₂ [22]. Однако при замене анионов хлора на анионы органических сульфокислот остается только один гидридный интермедиат — катионный комплекс HPd(Ph₃P)₃⁺ [23]. Гидрокарбоалкоксилирование фенилацетилена на катионных фосфиновых комплексах палладия осуществляется по схожему механизму, однако каталитический цикл, скорее всего, начинается с присоединения ацетилена к комплексу Pd(0), после чего следует его протонирование [24]. В работах под руководством проф. О.Н. Темкина (МИТХТ им. М.В. Ломоносова) для широкого круга палладиевых каталитических систем изучена кинетика карбонилирования ацетиленовых углеводородов, выявлены факторы, влияющие на распределение продуктов реакции [25—27]. Существенно расширены представления о механизме реакций.

Особенности палладиевых катализаторов гидрокарбометоксилирования метилацетилена

Традиционные фосфин-палладиевые катализаторы гидрокарбоалкоксилирования малоактивны в карбонилировании метилацетилена. Их региоселективность по ММА редко превышает 90%. От этих недостатков свободны каталитические системы, разработанные Shell в начале 1990-х годов [28—34]. Отличительной чертой таких катализаторов является наличие 2-пиридилфосфинового фрагмента в фосфиновой компоненте (PN-лиганд) и слабокоординирующего анионного лиганда — обычно аниона сильной сульфокислоты (HX). Удовлетворяющие этим требованиям системы катализируют карбонилирование алкинов со скоростью до 100000 каталитических циклов в час при типичной селективности по ММА 99%. В случае тривалентных фосфинов без PN-фрагмента хорошим результатом считается несколько сотен каталитических циклов [35, 36]. Видимо, для достижения высокой активности фосфиновый лиганд должен иметь возможность образовывать 4-х членные η²(P^N)-хелатные циклы и при этом содержать легко протонирующийся атом азота. Во всяком случае, замена дифенил-2-пиридилфосфина на дифенил-2-пиримидинфосфин не ведет к потере свойств катализатора [37]. Действительно, оба эти лиганда содержат два типа донорных центров: азот — сильный σ-донор и слабый π-акцептор; фосфор — относительно слабый σ-донор, но значительно более сильный π-акцептор. С координа-

ционнй химией PN-лигандов, в частности, дифенил-2-пиридилфосфина, можно ознакомиться в обзоре [38].

Каталитически активные комплексы обычно получают из компонентов *in situ*. В качестве палладиевого предшественника удобно использовать ацетат палладия, из которого вытесняется уксусная кислота более сильной кислотой HX:



$R_1, R_2 = \text{Alk, Ar, Py}; R_3, R_4, R_5, R_6 = \text{H, Alk, Hal}$
 $X = \text{MeSO}_3^-, 4\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-, \text{Ar-PO}(\text{OH})_2$

Влияние природы фосфиновой и кислотной компонент катализатора на его свойства в реакции карбонилирования метилацетилена отражено в табл. 2, составленной по публикациям Е. Дрента. Как видно из сравнения опытов 1—4, наличие в составе лиганда фрагмента 2-пиридилфосфина является неременным условием высокой каталитической активности. Наиболее оптимальными являются сильные сульфокислоты с $pK_a < -7$ (опыт 5, 6), уменьшение силы кислоты существенно снижает каталитическую активность (опыт 7, 8). Реакция практически не идет в случае сильно координирующих атом палладия анионов хлора (опыт 9). Опыт 10 демонстрирует, что подбором строения фосфинового лиганда и условий процесса можно добиться исключительно высоких значений

скорости и региоселективности. На примере гидрокарбометоксилирования фенилацетилена в присутствии каталитической системы $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-MeSO}_3\text{H}$ — (2-фурил)-фенил-(2-пиридил)фосфин показано, что для достижения максимальной каталитической активности оптимальными являются молярные соотношения лиганд/Pd 10—20 и кислота/лиганд 2—3 [39].

Весьма интересные результаты получены для гидрокарбобутоксирования фенилацетилена в среде толуола при катализе системой $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-Ph}_3\text{P-n-TsOH}$ (100 °С, 0,2 МПа) [40]. При добавке 2-пиридилкарбонной кислоты скорость реакции увеличивалась в 5—20 раз при селективности по эфиру фенилакриловой кислоты до 98%. Несмотря на то, что скорость реакции 2500—3500 циклов в час была существенно ниже, чем в случае 2-пиридилфосфинов (20000—100000 циклов в час), каталитическая активность в 5—10 раз превышала типичную для Ph_3P величину. По данным авторов, 2-пиридилкарбонная кислота входит в состав металлокомплексов.

Механизм действия каталитических систем с 2-пиридилфосфиновыми лигандами изучен пока недостаточно. Разработчики Shell отдают предпочтение так называемому «алкоголятному» механизму. По их мнению, PN-лиганд влияет на завершающую стадию каталитического цикла, исполняя роль своеобразного медиатора протона при распаде алкенил палладиевых частиц (схема 2).

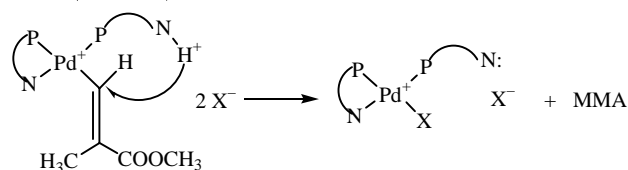


Схема 2

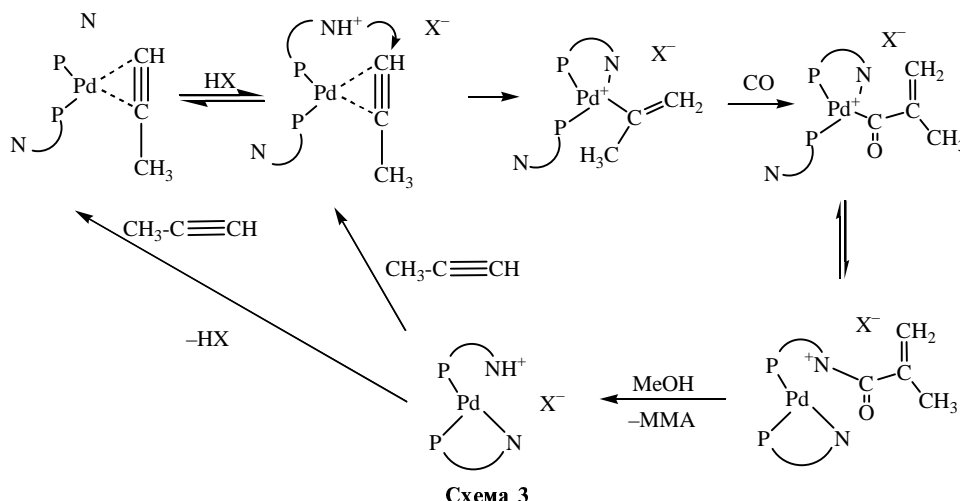
Позднее с использованием стехиометрического моделирования отдельных стадий каталитического цикла и метода дейтерообмена было показано, что

Таблица 2

Влияние фосфинового лиганда (L) и кислоты (HX) на активность Pd катализатора в гидрокарбометоксилировании метилацетилена

№ опыта	L	HX	Загрузка ацетата Pd, ммоль	Молярное отношение Pd:L:HX	T, °C	Средняя скорость, моль/моль Pd в час	Селективность по MMA, %
1	Ph ₃ P	MeSO ₃ H	0,1	1 : 30 : 20	115	~10	89
2	4-PyPPh ₂	MeSO ₃ H	0,1	1 : 30 : 20	90	~10	90
3	3-PyPPh ₂	MeSO ₃ H	0,1	1 : 30 : 20	70	1000	99,2
4	2-PyPPh ₂	MeSO ₃ H	0,01	1 : 300 : 200	45	40000	98,9
5	2-PyPPh ₂	MeSO ₃ H	0,025	1 : 40 : 80	45	40000	98,9
6	2-PyPPh ₂	4-Me-C ₆ H ₄ SO ₃ H	0,025	1 : 40 : 80	45	20000	99,1
7	2-PyPPh ₂	PhPO(OH) ₂	0,025	1 : 40 : 80	50	4000	98,9
8	2-PyPPh ₂	CH ₃ COOH	0,025	1 : 40 : 400	50	100	99,0
9	2-PyPPh ₂	HCl	0,025	1 : 40 : 80	50	~10	98
10		MeSO ₃ H	0,025	1 : 120 : 80	60	210000	99,94

Условия опытов: периодический реактор смешения (300 мл), 30 мл метилацетилена, 50 мл MeOH, 6 МПа СО



процесс развивается по гидридному или сходному с ним механизму [41]. К такому же выводу пришли и исследователи кинетики гидрокарбобутоксирования стирола и фенилацетилена на катионных комплексах палладия [23, 24]. Авторы настоящего обзора предложили следующий механизм с участием катионных комплексов палладия (схема 3).

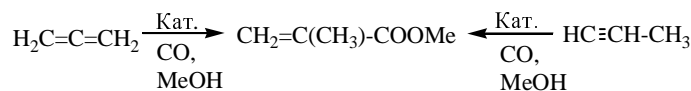
Основной особенностью предлагаемого механизма является то, что непредельный субстрат на начальной стадии каталитического цикла взаимодействует не с гидридным комплексом, а координируется с комплексом Pd(0) с образованием металлоцикла. Затем при участии атома азота PN-лиганда осуществляется перенос протона на наименее «стерически затрудненный» атом углерода металлоцикла с селективным образованием разветвленного σ -алкильного комплекса. Дальнейшие превращения интермедиатов в целом схожи с классическим гидридным механизмом с той лишь разницей, что PN-лиганд способствует метанолизу ацильного комплекса. Отчасти этот механизм объясняет тот факт, что катализаторы на основе 2-пиридилфосфинов проявляют аномально высокие активность и региоселективность по разветвленному продукту только в карбонилировании ацетиленовых углеводородов. В случае олефинов образование металлоциклов весьма проблематично и скорость реакции

редко достигает 1000 каталитических циклов в час, а региоселективность по разветвленному эфиру меньше 50%.

В заключение необходимо отметить, что, наряду с достоинствами, катализаторы имеют и явные недостатки. В частности, примеси аллена драматически снижают активность. Это вызывает необходимость тщательной предварительной очистки субстрата.

Карбонилирование аллена на комплексах переходных металлов

Гидрокарбобутоксирование аллена, также как и метилацетилена, может приводить к MMA. В этом отношении существует близкая родственная связь двух реакций:



В отличие от метилацетилена, высокоэффективные катализаторы карбонилирования аллена пока не найдены. Кроме катализа комплексами палладия, карбонилирование аллена протекает в присутствии карбонильных производных металлов VIII группы при высоких температурах и давлениях, что ведет к возникновению побочных продуктов [13, 42–48].

Современные сведения о катализируемых палладием реакциях алленов можно получить из обзора [49]. Отмечается, что гидрокарбобутоксирование аллена протекает труднее аналогичной реакции алкенов и алкинов и обычно требует температур на 50–100 °C выше.

Применительно к палладиевым катализаторам высказывается мнение, что гидрокарбобутоксирование

Таблица 3

Влияние фосфина (L) и кислоты (HX) на карбонилирование аллена [50]

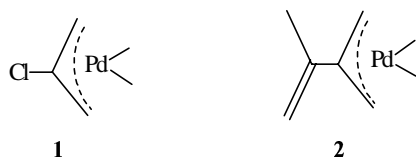
№ опыта	L	HX	Мольное отношение Pd:L:HX	Растворитель	Средняя скорость, моль/моль Pd в час	Селективность по MMA, %
1	Ph ₃ P	PhP(O)(OH) ₂	1 : 50 : 50	Анизол	1000	92
2	Ph ₃ P	PhP(O)(OH) ₂	1 : 15 : 15	Анизол	80	80
3	Ph ₃ P	PhP(O)(OH) ₂	1 : 6 : 50	Анизол	< 10	60
4	Ph ₃ P	CF ₃ COOH	1 : 50 : 50	Ph—O—Ph	> 1400	90
5	Ph ₂ P(CH ₂) ₆ PPh ₂	Метакриловая кислота	1 : 25 : 50	Ph—O—Ph	200	90
6	(CF ₃ -C ₆ H ₄) ₃ P	<i>n</i> -TsOH	1 : 50 : 50	Анизол	< 10	80
7	(Cl-C ₆ H ₄) ₃ P	H ₃ PO ₄	1 : 50 : 50	Ph—O—Ph	200	90
8*	Ph ₃ P	CF ₃ COOH	1 : 50 : 50	Ph—O—Ph	> 1400	90 метакриловый ангидрид

Примечание: Условия реакции: 115 °C, аллен — 0,2 МПа, СО — 2 МПа, Pd(OAc)₂ — 0,2 ммоль, MeOH — 10 мл, растворитель — 40 мл. * В оп. 8 вместо 10 мл MeOH использовано 10 мл метакриловой кислоты

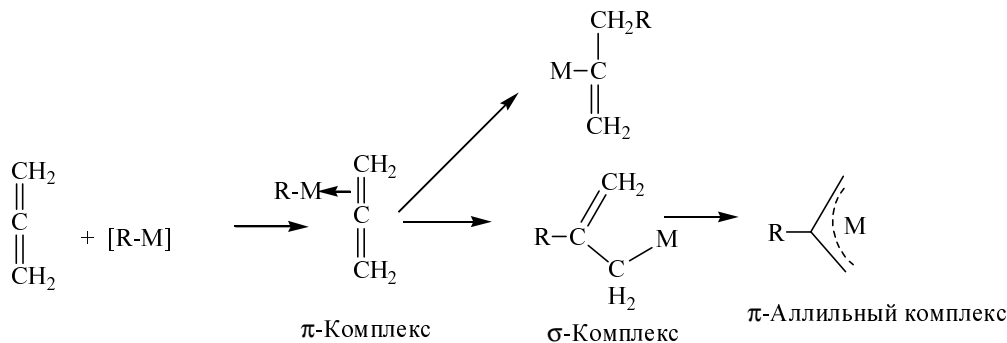
нию алленовых и диеновых углеводородов способствуют каталитические системы с относительно сильно связанным анионным лигандом [1]. Напротив, слабокоординирующие анионы благоприятствуют протеканию побочных процессов олигомеризации и сополимеризации в результате чего выход эфиров понижается. Влияние фосфина и кислоты на гидрокарбонетоксигирование аллена для палладиевого катализатора показано в табл. 3. Как следует из приведенных данных, высокая активность и максимальная селективность по ММА достигаются при использовании бензолфосфоновой кислоты ($pK_a = 1,8$) при значительном избытке фосфина (опыт 1). Снижение количества фосфина вызывает резкое падение каталитической активности (опыт 2, 3). В случае трифторуксусной кислоты наблюдаются высокие скорость реакции и селективность (опыт 4). Относительно хорошие результаты получены для метакриловой кислоты ($pK_a = 4,5$, опыт 5). Сильные кислоты совместно с низкоосновными фосфинами не благоприятствуют протеканию реакции (опыт 6 и 7). Примечательно, что в отсутствие метанола интенсивно образуется метакриловый ангидрид (опыт 8). В рамках гидридного механизма реакции последнее означает, что распад ацильных интермедиатов в данных условиях не является лимитирующей стадией.

Трудность карбонилирования аллена, видимо, обусловлена его способностью связывать активные частицы в стабильные π -аллильные комплексы. Полагают, что взаимодействие аллена с гидридными и алкильными интермедиатами каталитического цикла приводит к аддуктам, в которых атом металла находится в β -положении к двойной связи. Далее такое σ -соединение переходит в термодинамически более устойчивый π -аллильный комплекс (схема 4).

Приведем несколько доказанных примеров образования π -аллильных частиц. Так, в зависимости от условий эксперимента $PdCl_2$ при взаимодействии с алленом может образовывать мономерные или димерные комплексы **1** и **2** [51–53].



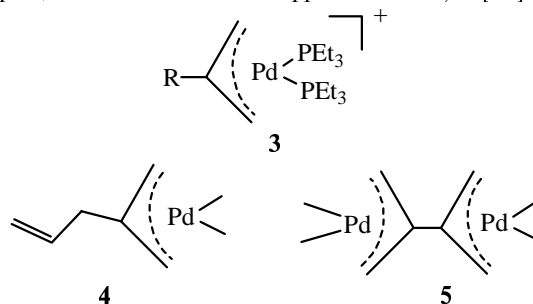
Обработка палладиевых комплексов типа $PdXR(PEt_3)_2$ алленом и $AgBF_4$ дает π -аллилпал-



R = H, Alk, Ac, Hal.

Схема 4

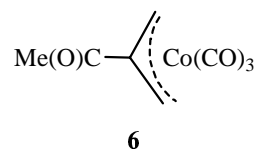
ладиевое производное **3** [54]. В бензольном растворе $Pd(acac)(C_3H_5)$ реагирует с алленом, образуя комплекс с наращиванием алкильных фрагментов **4**, **5** [55].



Аллен, 2-метил-, 1,1-диметил-, и 1,3-диметилаллены внедряются по σ -связи Pd–C, образуя соответствующие π -аллильные комплексы [56]. При взаимодействии с π -аллильным комплексом палладия аллен присоединяется к менее замещенному концевому атому углерода аллильной группы [57]. Аддуктами алленовых углеводородов с гидридными комплексами Pt, Rh и Ir чаще являются структуры π -аллильного типа.

В состав координационных соединений, полученных в результате реакции внедрения аллена и его гомологов, может входить несколько молекул аллена [58]. Координационные соединения, содержащие три молекулы аллена, могут быть получены при обработке π -аллилпалладия или карбониллов железа избытком аллена [59], что приводит к побочным реакциям полимеризации.

При взаимодействии алленов с комплексами переходных металлов, содержащими монооксид углерода, достаточно часто образуются ацильные комплексы [60].



Одной из наиболее важных реакций аллена следует считать его изомеризацию. Алленовая система кумулированных двойных связей термодинамически менее устойчива, чем система сопряженных двойных связей или же изолированные двойные и тройные углерод-углеродные связи. Сравнение теплот образования показывает, что алленовая система на 6,3 КДж/моль менее устойчива, чем замещенная ацетиленовая. От-



Рис. 1. Блок-схема пилотной установки получения метилметакрилата по способу Shell

сюда понятна и склонность систем с кумулированными двойными связями к изомеризации.

Перспективные технологии получения MMA

В середине 1990-х годов была опубликована схема пилотной установки Shell для производства MMA [61]. Описание отдельных узлов и процедур приведено в патентах [62–65]. Принципиальная блок-схема производства показана на рис. 1.

Несмотря на то, что в качестве сырья используется МАФ, процесс по существу является карбонилированием метилацетиленом, который выделяют экстрактивной перегонкой с диметилформамидом (ДМФА). Особое внимание уделяется очистке от следов аллена, который драматически снижает активность катализатора карбонилирования (допустимое содержание аллена < 20 ppm). Выделенный аллен изомеризуют в метилацетилен и возвращают в цикл. Таким образом, как метилацетиленовая, так и алленовая часть исходной смеси полностью участвуют в синтезе MMA.

Наиболее важным элементом узла подготовки сырья является аппарат изомеризации аллена в метилацетилен, представляющий собой реактор с неподвижным слоем гетерогенного катализатора — K_2O/Al_2O_3 . Константа равновесия аллен ↔ метилацетилен уменьшается с ростом температуры. Поэтому изомеризацию ведут при 20 °С с периодической термической регенерацией катализатора.

Карбонилирование метилацетиленом осуществляется в непрерывном реакторе идеального смешения при 45 °С и давлении CO 1 МПа. Процесс осуществляют с высокой конверсией метилацетиленом при двукратном избытке метанола. Благодаря высокой активности катализатора содержание палладия составляет 5–50 ppm. С учетом рецикла метанола и метилацетиленом общая конверсия метилацетиленом превышает 95% при селективности по MMA не ниже 99%.

Каталитическая композиция состоит из ацетата палладия, дифенил-2-пиридилфосфина, метансульфокислоты и 4-метоксифенола. Последний выполняет

роль ингибитора полимеризации MMA. Активность катализатора составляет 20000–40000 каталитических циклов в час. Катализатор подается в виде раствора в свежем метаноле, концентрация палладия 20 ppm. Способы отделения и регенерации катализатора не приводятся.

Разработка Shell выгодно отличается от других технологий получения MMA использованием малоценного сырья и практической безотходностью. Высокоэффективные гомогенные палладиевые катализаторы позволяют проводить ключевую стадию карбонилирования метилацетиленом в MMA при умеренных температурах (45–60 °С) и относительно невысоких давлениях (оптимально 1 МПа), благодаря чему реактор не требует сложного аппаратного оформления. Однако ингибирование катализатора алленом делает невозможным непосредственное использование МАФ в реакторном узле. Обусловленная этим необходимость изомеризации аллена в метилацетилен и тонкая очистка от следов аллена значительно усложняют процесс. По существу эти операции составляют основную затратную часть в производстве MMA из МАФ. С технологической точки зрения более привлекательно дооснащение существующих установок синтеза этилена-пропилена (пиролизные установки ЭП) сравнительно простыми устройствами карбонилирования «бросовой» метилацетилен-алленовой фракции без ее предварительной обработки. Разумеется, это потребует создания соответствующих катализаторов. Несколько гипотетических вариантов организации «прямого» карбонилирования МАФ показано на рис. 2.

Поскольку карбонилирование аллена и метилацетиленом при определенных условиях могут приводить к MMA, наиболее технологичным представляется вариант 1, в котором превращение обоих субстратов протекает в одном реакторном узле. Однако в этом случае для карбонилирования МАФ, обычно содержащей сопоставимое количество аллена и метилацетиленом, потребуется каталитическая система, одинаково эффективная в карбонилировании обоих углеводородов.

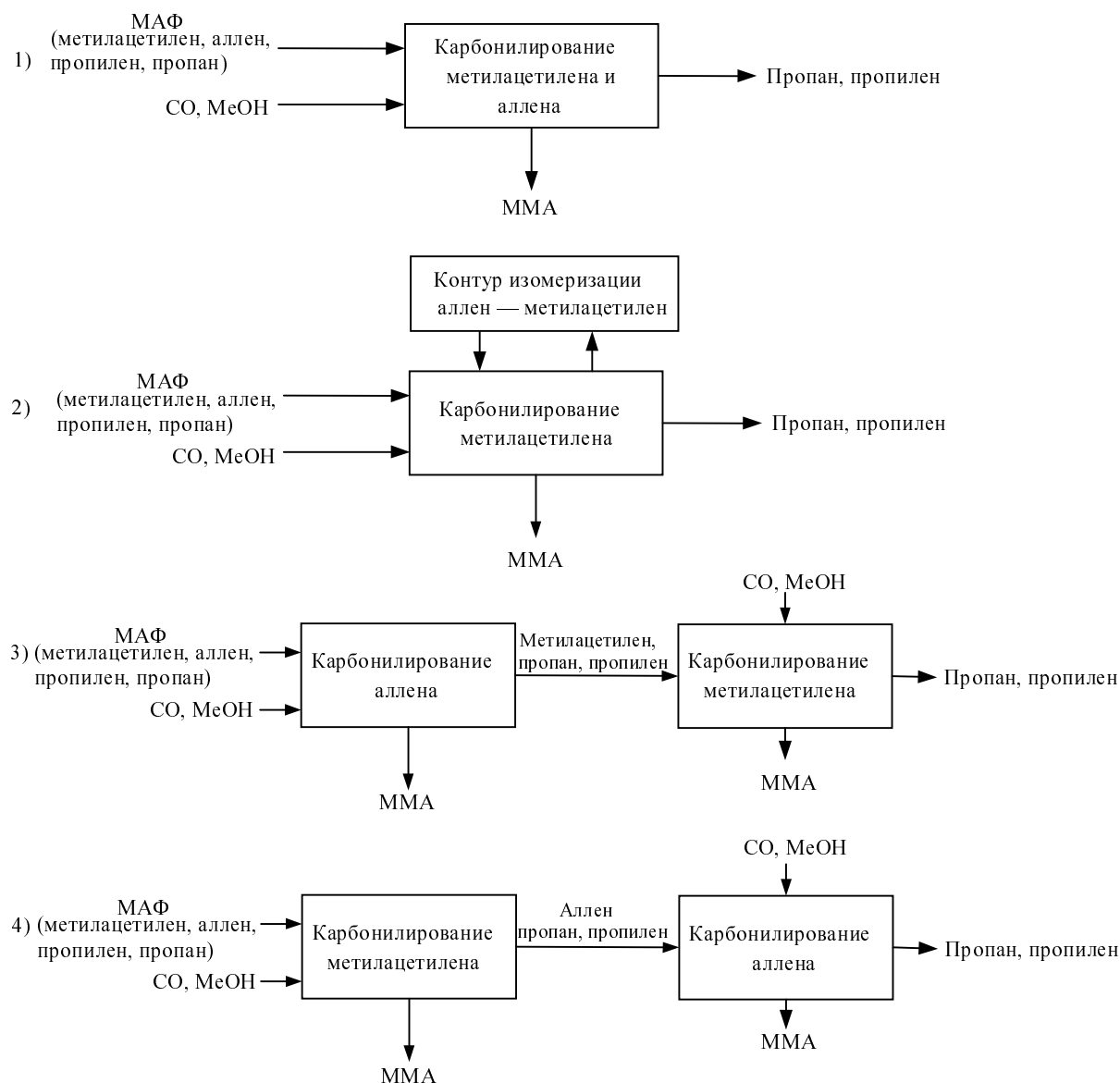


Рис. 2. Варианты получения метилметакрилата из метилацетилен-алленовой фракции

Создание подобной системы может оказаться проблематичным.

Вариант 2 предполагает наличие устойчивого к аллену катализатора карбонилирования метилацетилена. Непрореагировавший аллен может быть изомеризован в метилацетилен и возвращен в реакторный узел. При этом соотношение метилацетилен/аллен в реакторе карбонилирования может быть близко к равновесному.

Вариант 3 с предварительной очисткой от аллена карбонилированием на избирательном по аллену катализаторе с последующим карбонилированием непрореагировавшего метилацетилена на высокоэффективном палладиевом катализаторе с PN-лигандами.

Вариант 4 по существу является модификацией варианта 2 с той лишь разницей, что карбонилирование метилацетилена и аллена осуществляется на разных катализаторах.

Совместное карбонилирование метилацетилен-алленовых смесей

Пока до конца не ясно насколько реально создание эффективных катализаторов «прямого» карбонилирования МАФ в MMA по вариантам 1—4 (рис. 2). К тому же промышленная МАФ наряду с основными компонентами содержит также пропилен. Последнее, по-видимому, не вызовет существенных осложнений. Карбонилирование изолированных С=C-связей не происходит, пока в реакционной среде остается даже незначительное количество алкина или аллена. Существует мнение, что рассмотренная последовательность протекания реакций обусловлена силой связи металл—субстрат, которая убывает в ряду аллен > алкин >> алкен [1]. Поэтому присутствие алкенов не должно отражаться на целевых реакциях.

В случае смесей аллен-метилацетилен теоретически следует ожидать образования трех изомерных продук-

тов. ММА — общий (и основной) продукт карбонилирования как аллена, так и метилацетилена. Кроме того, при активации метилацетилена может возникать метилкротонат(I), а при активации аллена — метил-3-бутеноат(II). Маршруты формирования указанных изомеров приведены для классического гидридного механизма, который в данном случае наиболее иллюстративен (схема 5).

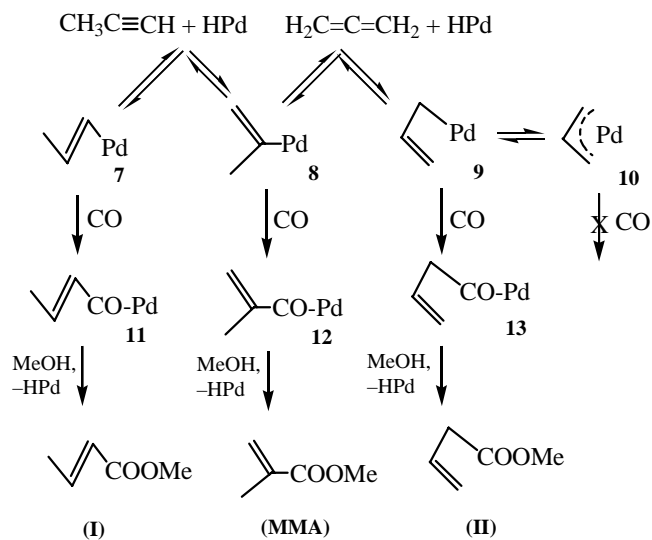


Схема 5

Ингибирование катализатора алленом обычно связывают с образованием стабильных π-аллильных комплексов [1]. На роль таких π-аллильных частиц может претендовать комплекс **10**, который находится в равновесии с σ-алкильным интермедиатом **9** на маршруте формирования метил-3-бутеноата(II). При условии, что равновесие сильно смещено в сторону комплекса **10**, падение каталитической активности может объясняться снижением стационарной концентрации активных частиц из-за вывода палладия в балласт.

Вместе с тем, такой простой вариант гипотезы о «π-аллильной природе» ингибирующего эффекта может быть подвергнут критике. Во-первых, π-аллильные частицы могут трансформироваться в более лабильные σ-алкильные под действием нейтральных лигандов [66]. Поэтому в условиях реакции CO и фосфины должны смещать равновесие между комплексами **9** и **10** в сторону **9**. Во-вторых, состав продуктов карбонилирования аллена свидетельствует о более быстром образовании σ-винильных интермедиатов **8** по сравнению с π-аллильными комплексами **10**

[67]. И наконец, исключительно селективное по π-аллильным фрагментам внедрение аллена в связь Pd—C ацильных интермедиатов [68, 69] заставляет задуматься о том, что именно такой способ формирования балластных форм катализатора может быть основным в условиях реакций карбонилирования (схема 6).

В пользу схемы 6 свидетельствует то обстоятельство, что гидрокарбоалкоксилированию аллена часто сопутствует сополимеризация CO и аллена с образованием ненасыщенных поликетонов. Видимо, аллен обладает очень высокой тенденцией к внедрению по связи Pd—C(O)R, и формирующиеся при этом комплексы **14** ответственны за дезактивацию катализатора в присутствии аллена.

Казалось бы, нет разницы, какая из π-аллильных частиц **10** или **14** является истинной балластной формой катализатора. Однако от этого зависит выбор стратегии повышения каталитической активности. Так, если основное количество палладия сосредоточено в комплексе **10**, то следует уменьшать стационарную концентрацию σ-алкильных частиц **9**. Вероятно, добиться этого можно, увеличивая региоселективность внедрения аллена в связь H—Pd в сторону комплекса **8** (подбор лигандного окружения атома палладия) и повышая скорость взаимодействия комплекса **9** с CO (оптимизация давления). Если же главным балластом являются комплексы типа **14**, то следует увеличивать скорость метанолиза ацильных интермедиатов (нуклеофильные добавки, N-промоторы), понижая тем самым скорость конкурирующей реакции внедрения аллена.

О карбонилировании индивидуального аллена с использованием систем с PN-лигандами подробно не сообщается. Однако, судя по патентным данным, исследователи Shell предпринимают усилия по повышению их толерантности к аллену. Некоторые данные приведены в табл. 4. Определенный эффект был достигнут посредством оптимизации строения PN-лиганда, введением промотирующих добавок и подбором соотношений компонентов катализатора. В частности, хорошие результаты получены для 2-дифенилфосфино-6-метилпиридина (опыт 1). Однако увеличение содержания аллена от 0,2 до 0,4% снижает скорость реакции на порядок (опыт 2). Восстановить и даже превзойти первоначальную каталитическую активность удается посредством увеличения содержания PN-лиганда (опыт 3) и введением N-промотора — ароматического амина или пиридина (опыт 4). Удивительно, но увеличение активности в 6 раз происходит даже в случае 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина, который в силу стерических причин вряд ли может обладать

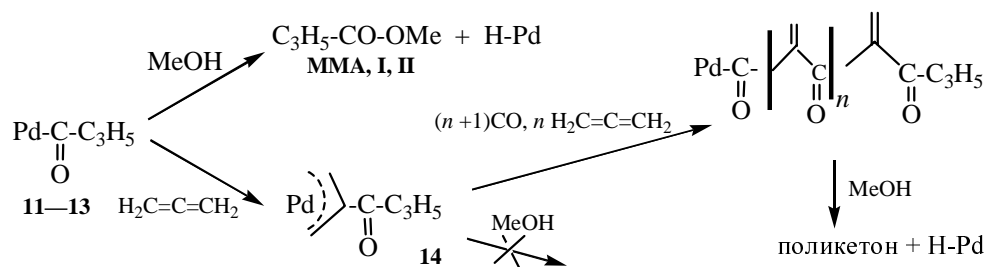


Схема 6

Таблица 4

Влияние состава каталитической системы на показатели процесса карбонилирования смесей метилацетилен-аллен [50, 70, 71]

№	L	Промотор	Мольное отношение Pd:L:HX:промотор	Аллен, %	T, °C	Скорость, моль/моль Pd · ч ⁻¹ (селективность по MMA, %)
1		—	1:40:80:0	0,2	60	50000 (99,5)
2		—	1:40:80:0	0,4	60	5000 (99,5)
3		—	1:120:80:0	0,4	60	210000 (99,9)
4			1:40:80:400	0,4	60	90000 (99,9)
5			1:40:80:100	0,4	60	30000 (99,9)
6			1:120:80:400	7,0	45	6000 (99,9)
7		—	1:40:80:0	3,5	70	1000 (99,2)
8	—	Ph ₃ P	1:0:160:160	3,0	60	< 10 (89,0)
9		Ph ₃ P	1:40:80:80	3,1	70	30000 (99,0)
10		(<i>n</i> -MeOC ₆ H ₄) ₃ P	1:40:160:120	8,2	80	40000 (98,9)

Примечание. Давление CO 6 МПа, растворитель — MMA 30 мл, метанол 30 мл, сжиженная смесь метилацетилен-аллен 30 мл, Pd(OAc)₂ 0,025 ммоль. В опытах 9—10 используется 50 мл метанола, растворитель отсутствует.

какими-либо лигандными свойствами (ср. опыты 2 и 5). Это означает, что эффект N-промоторов не следует связывать с их координацией к атому палладия. Видимо, сильно нуклеофильные N-промоторы увеличивают скорость метанолиза ацильных интермедиатов, уменьшая тем самым долю балластных продуктов (например, комплекса **14** на схеме 6). Системы с N-промотором и большим содержанием PN-лиганда работоспособны даже при концентрации аллена 7% (опыт 6).

Другим способом достижения толерантности к аллену может служить синергический эффект PN-лигандов и трифенилфосфина. Так, при содержании аллена 3—3,5% каталитические системы на основе 2-дифенилфосфинопиридина малоактивны, а системы с трифенилфосфином полностью неработоспособны (опыт 7, 8). Совместное использование этих двух фосфиновых компонент значительно повышает скорость реакции (опыт 9). Последняя может быть дополнительно увеличена оптимизацией состава каталитической системы, причем эффект распространяется вплоть до концентрации аллена 8% (опыт 10).

Поскольку концентрация аллена в МАФ может доходить до 20—30%, пока не ясно, пригодны ли перечисленные подходы для «прямого» карбонилирования промышленных метилацетилен-алленовых смесей (вариант 1, рис. 2). Не сообщается, вступают ли в реакцию оба компонента смеси или только метилацетилен. Однако весьма важно, что достигнутая толерантность к аллену на уровне 7—8% приближается к его равновесной концентрации (7—11% при 30—50 °C). Это означает, что уже имеется принципиальная возможность использовать для получения MMA не чистый метилацетилен, а обогащенную метилацетиленом МАФ. Для этого достаточно только понизить содержание аллена до равновесной концентрации с помощью сравнительно простого узла изомеризации (вариант 2, рис. 2). В этом случае отпадает необходимость в разделении смесей метилацетилен — аллен и последующей тонкой очистки от примесей аллена с помощью экстрактивной ректификации.

Альтернативой катионным комплексам с PN-лигандами могут служить хорошо известные и доступные комплексы типа PdCl₂(PPh₃)₂ с сильнокоординирующими атом палладия анионами Cl⁻ [72]. При этом

Карбонилирование МАФ

№	Промотор	Выход в расчете на сумму метилацетилена и аллена, мол. %		ММА/поликетон, моль/моль мономера
		ММА	Метилкротонат	
1	<i>o</i> -Фенантролин	56,1	1,6	5,3
2	Пиридин	34,9	1,4	45,0
3	Диметилгексиламин	13,8	0,0	образование полимера не наблюдается
4	2,5-Лутидин	37,3	0,0	4,1
5	Полиэтиленимин	18,4	0,6	8,3
6	<i>o</i> -Фенантролин, Ph ₃ P	49,5	0,8	образование полимера не наблюдается

Примечание. Условия реакции: 4 МПа СО, 95 °С, 5 часов, метанол 50 мл, [PdCl₂(PPh₃)₂] — 0,00135 моль/л, [N-промотор] 0,023 моль/л, [HCl] 0,73 моль/л; в опыте 6 [N-промотор] 0,01 моль/л, [Ph₃P] 0,38 моль/л, 2,5 часа. Загрузка МАФ 0,019 моль. Состав МАФ: метилацетилен 40,4%, аллен 40,1%, пропилен 15,6%, пропан 3,2%, C₄ — 0,7%

может быть использована промышленная МАФ без какой-либо предварительной очистки. Непременным условием протекания реакции является присутствие значительных количеств HCl (около 0,7 моль/л) и N-промоторов (табл. 5). Замена Cl⁻ на слабокоординующие анионы сульфокислот оказывается в этом случае неэффективной.

Наряду с ММА и метилкротонатом образуется некоторое количество поликетона, содержащего химически связанный палладий [73]. Полимерный материал может быть использован в качестве гетерогенного катализатора карбонилирования. Источником поликетона является только аллен, а источником ММА — метилацетилен. При карбонилировании индивидуальных метилацетилена и пропилена образования полимера не наблюдалось. При наличии аллена и метилацетилена пропилен не вступает в реакцию, тогда как в их отсутствие наблюдается интенсивное карбометоксилирование пропилена с образованием метилбутирата и метилизобутирата (*n*-/*изо*- около 2). Для систем с высоким содержанием HCl показано, что возможна изомеризация аллена в метилацетилен, который затем легко превращается в ММА [74].

Наиболее активным промотором является *o*-фенантролин (опыт 1). Лутидин и полиэтиленимин показывают наилучшую региоселективность по ММА (опыт 4, 5). При совместном использовании *o*-фенантролина и трифенилфосфина удается полностью подавить образование полимера при сохранении достаточно высокой конверсии (опыт 6). Несмотря на то, что активность систем PdCl₂(PPh₃)₂/HCl/N-промотор редко превышает 300 каталитических циклов в час, они вызывают интерес, поскольку позволяют осуществлять карбонилирование МАФ с очень большим содержанием аллена (см. вариант 1, рис. 2).

Совместное гидрокарбоалкоксилирование аллена и метилацетилена в присутствии PdCl₂(Ph₃P)₂ в кислой среде протекает вполне успешно при замене метанола на алифатические спирты C₂—C₈ (табл. 6). Образование сополимера аллена с СО в той или иной мере наблюдается в случае каждого из испытываемых спиртов, причем для MeOH скорость этой побочной реакции максимальна.

Анализ данных из различных источников показывает, что для успешного карбонилирования МАФ на комплексах палладия необходимо использовать значительный избыток фосфинового лиганда или введение N-промоторов — ариламинов или пиридинов. Роль N-промоторов, вероятнее всего, сводится к ускорению стадии метанолиза ацильных интермедиатов, в результате чего снижается скорость конкурирующей реакции внедрения аллена, выводящей палладий из каталитического цикла (схема 6). Эта гипотеза хорошо согласуется с тем фактом, что выделенный при карбонилировании МАФ полимерный материал содержит концевые ацилпалладиевые группы [73].

Учитывая, что атомы азота N-промоторов более сильные нуклеофилы, чем атомы кислорода спиртов, механизм промотирующего действия, вероятно, связан с нуклеофильной атакой по карбонильной группе ацильных интермедиатов (схема 7).

Если такая гипотеза верна, то оптимальный промотор должен обладать высокой нуклеофильностью и низкой основностью. В противном случае сильное основание будет связываться входящими в состав каталитических систем кислотами. В терминах концепции «жестких и мягких кислот и оснований» нуклеофильный промотор должен быть «мягким» или, по крайней мере, «пограничным» основанием. Именно к

Таблица 6

Карбонилирование МАФ в присутствии различных спиртов

№ опыта	Спирт	Выход эфиров, %	Региоселективность по метакрилатам, %
1	Метанол	53,1	96
2	Этанол	78,3	99
3	<i>изо</i> -Пропанол	34,5	98
4	<i>n</i> -Бутанол	68,4	99
5	<i>n</i> -Гексанол	42,3	89
6	<i>n</i> -Октанол	32,7	91

Примечание. Катализатор [PdCl₂(PPh₃)₂] — 0,0013 моль/л, [*o*-Фенантролин] — 0,013 моль/л, [HCl] — 0,73 моль/л. 40 МПа СО, 90 °С, 5 ч

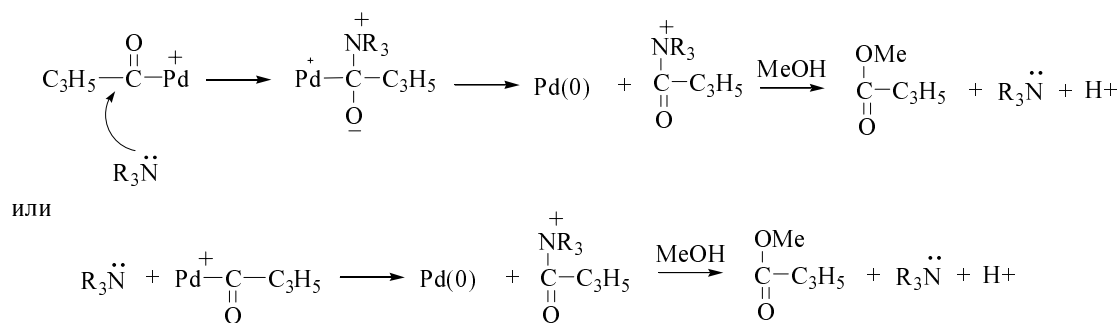


Схема 7

таким основаниям относятся ариламины и пиридины.

Триарилфосфины также повышают эффективность катализаторов гидрокарбоалкоксилирования смесей аллен-метилацетилен (см. табл. 4 и 5). Поскольку промотирующий эффект сопряжен с подавлением сополимеризации аллена с СО (опыт 6, табл. 5), его также следует связывать с замедлением внедрения аллена в ацильные интермедиаты. Однако в отличие от N-промоторов механизм действия, видимо, заключается в блокировании свободных мест в координационной сфере палладия избытком фосфина. Как неоднократно отмечалось, наличие координационной вакансии является необходимым условием для взаимодействия ацильных комплексов с непредельными соединениями [75, 76].

Рассмотренный в настоящем обзоре материал показывает, что разработка эффективных каталитических систем для «прямого» карбонилирования МАФ в ММА или другие метакрилаты вполне может увенчаться успехом. По крайней мере, подходы к созданию таких систем уже существуют. Можно с уверенностью утверждать, что катализ комплексными соединениями палладия будет играть далеко не последнюю роль в решении этого вопроса.

ЛИТЕРАТУРА

- Kiss G. Chem. Rev., 2001, v. 101, № 11, p. 3435–3456.
- US Patent № 3,501,518, 1970.
- Patent WO № 98/41495, 1998.
- Nagai K. Applied Catalysis. A: General, 2001, v. 221, p. 367–377.
- US Patent № 3,437,676, 1969.
- US Patent № 6,476,255, 2002.
- US Patent № 6,489,506, 2002.
- Patent EP № 1,179,366 A2, 2002.
- US Patent № 6,670,501, 2003.
- Patent WO № 96/19434, 1996.
- European Chemical News, March 22–26, 2004.
- Chemical Week, December 7, 2005.
- Табер А.М., Мушина Е.А., Кренцель Б.А. Алленовые углеводороды: получение, свойства, применение. М.: Наука, 1987, 205 с.
- New Syntheses with Carbon Monoxide. Ed. J. Falbe. Berlin-New York: Springer-Verlag, 1980, 465 p.
- Reppé W., Vetter H. Liebigs Ann. Chem., 1953, v. 582, p. 1–133.
- Bittler K., Kutepow N., Nuebauer D., Ries H. Angew. Chem., Int. Ed., 1968, v. 7, № 5, p. 329–335.
- Drent E., Arnoldy P., Budzelaar P. J. Organometal. Chem., 1993, v. 455, p. 247–253.
- Drent E., Arnoldy P., Budzelaar P. Ibid., 1994, v. 475, p. 57–63.
- Keijsper J., Arnoldy P., Doyle M., Drent E. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 1996, v. 115, № 4, p. 248–255.
- Петров Э.С. Ж. физ. химии, 1988, т. 62, № 10, с. 2858–2868.
- Петров Э.С., Носков Ю.Г. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 1998, т. 42, № 4, с. 149–157.
- Носков Ю.Г., Симонов А.И., Петров Э.С. Кинетика и катализ, 2000, т. 41, № 4, с. 564–570.
- Носков Ю.Г., Петров Э.С. Изв. АН. Сер. хим., 2001, № 10, с. 1756–1760.
- Крон Т.Е., Терехова М.И., Носков Ю.Г., Петров Э.С. Кинетика и катализ, 2001, т. 42, № 2, с. 204–211.
- Брук Л.Г., Темкин О.Н. Хим. пром-сть, 1993, № 5, с. 57–63.
- Брук Л.Г., Темкин О.Н. Inorg. Chem. Acta, 1998, v. 280, p. 202–210.
- Брук Л.Г., Темкин О.Н. Кинетика и катализ, 2003, т. 44, № 5, с. 601–617.
- US Patent № 4,940,787, 1990.
- US Patent № 5,099,062, 1992.
- US Patent № 5,103,043, 1992.
- US Patent № 5,124,300, 1992.
- US Patent № 5,158,921, 1992.
- US Patent № 5,177,253, 1993.
- US Patent № 5,258,546, 1993.
- Kushino Y., Itoh K., Miura M., Nomura M. J. Mol. Catal., 1994, v. 89, p. 151–158.
- US Patent № 4,739,109, 1988.
- Reetz M.T., Demuth R., Goddard R. Tetrahedron Lett., 1998, v. 39, p. 7089–7092.
- Zhang Z.Z., Cheng H. Coord. Chem. Rev., 1996, v. 147, p. 1–39.
- Scrivanti A., Beghetto V., Campagna E., Matteoli U. J. Mol. Catal. A: Chemical, 2001, v. 168, № 1, p. 75–80.
- Jayasree S., Seayad A., Gupte S.P., Chaudhari R.V. Catalysis Lett., 1999, v. 58, p. 213–216.
- Scrivanti A., Beghetto V., Campagna E. e. a. U. Organometallics, 1998, v. 17, № 4, p. 630–635.
- Rutledge T.R. Acetylenes and allenes. New York: Reinhold Book Corp., 1969, p. 103.
- Oriesbaum K. Angew. Chem., 1966, Bd. 78, № 21, S. 953–966.
- Kealy T.J., Benson R.E. J. Org. Chem., 1961, v. 26, № 9, p. 3126.
- Kunichika S., Sakakibara I., Okamoto T. Bull. Chem. Soc. Jap., 1967, v. 40, № 4, p. 885–887.
- Патент Японии № 6575/1966, 1966.
- US Patent № 2,876,254, 1959.
- Zhou D.Y., Yoneda E., Onitsuka K., Takahashi S. Chem. Commun., 2002, p. 2868–2869.
- Zimmer R., Dinesh C. U., Nandan E., Khan F. A. Chem. Rev., 2000, v. 100, № 8, p. 3067–3126.
- US Patent № 4,739,110, 1988.
- Shultz R.G. Tetrahedron, 1964, v. 20, № 12, p. 2809.

52. *Lupin M.S., Powell I., Shaw B.L.* J. Chem. Soc. (A), 1966, № 10, p. 1410.
53. *Lupin M.S., Shaw B.L.* Tetrahedron Lett., 1964, № 15, p. 883.
54. *Stevens R.R., Shier G.D.* J. Organometal. Chem., 1970, v. 21, № 2, p. 495.
55. *Hughes R., Powell I.* Ibid., 1969, v. 20, № 1, p. 17.
56. *Hughes R., Powell I.* Ibid., 1976, V. 11, № 4, p. 495.
57. *Medema D., van Helden R., Kohll C.F.* Inorg. Chim. Acta., 1969, v. 3., № 2, p. 255.
58. *Nakamura A., Kim P., Nagihara N.* J. Organometal. Chem., 1965, v. 3, № 5, p. 355.
59. *Broadbent T.A., Pringle G.E.* J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, v. 33, p. 2009.
60. *Gamborotta S., Alpert H. J.* Org. Chem., 1972, v. 11, p. 644.
61. *Keijsper J., Arnoldy P., Doyle M., Drent E.* Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 1996, v. 115, № 4, p. 248—255.
62. US Patent № 5,081,286, 1992.
63. Patent WO № 9727160, 1997.
64. US Patent № 5,756,828, 1998.
65. US Patent № 5,364,957, 1994.
66. *Yagyu T., Suzaki Y., Osakada K.* Organometallics, 2002, v. 21, № 10, p. 2088—2094.
67. *Grigg R., Monteith M. Sridharan V., Terrier C.* Tetrahedron, 1998, v. 54, p. 3885—3894.
68. *Grigg R., Brow S., Sridharan V., Uttley M.D.* Tetrahedron Lett., 1997, v. 38, p. 5031—5034; Ibid., 1997, v. 38, p. 4489—4492.
69. *Okuro K., Alper H. J.* Org. Chem., 1997, v. 62, p. 1566—1567.
70. US Patent № 5,166,411, 1992.
71. US Patent № 5,179,225, 1993.
72. *Макарова Е.М., Корнеева Г.А., Сливинский Е.В.* Нефтехимия, 2001, т. 41, № 3, с. 209—212.
73. *Корнеева Г.А., Караськова Е.М., Скрылева Е.А. и др.* Там же, 2003, т. 43, № 1, с. 20—27.
74. *Корнеева Г.А., Караськова Е.М., Макаров М.Г., Сливинский Е.В.* Кинетика и катализ, 2005, т. 46, № 1, с. 1—4.
75. *Fatutto D., Toniolo L., Chaudhari R.V.* Catal. Today, 1999, v. 48, p. 49—56.
76. *Drent E, Budzelaar P.H.M.* Chem. Rev., 1996, v. 96, № 5, p. 663—691.