

CATALYSIS IN C₁ CHEMISTRY

Edited by

WILHELM KEIM
*Institut für Technische Chemie und Petrochemie
der RWTH, Aachen*

D. REIDEL PUBLISHING COMPANY

A MEMBER OF THE KLUWER  ACADEMIC PUBLISHERS GROUP

DORDRECHT / BOSTON / LANCASTER

КАТАЛИЗ В C₁-ХИМИИ



Под редакцией
ВИЛЬГЕЛЬМА КАЙМА

Перевод с английского
канд. техн. наук Ю. М. ЛЕВИНА
под редакцией
д-ра хим. наук проф. И. И. МОИСЕЕВА



Ленинград
ХИМИЯ
Ленинградское отделение
1987

Рецензенты: зам. генерального директора НПО «Леннефтехим» д-р техн. наук Ю. И. Арчаков, д-р хим. наук проф. И. В. Ка-лениц.

УДК 541.128.12

Катализ в C₁-химии/Под ред. В. Кайма; перев. с англ. под ред. И. И. Моисеева.— Л.: Химия, 1987.— Пер. изд.: Нидерланды, 1983.— 296 с., ил.

Курс лекций, прочитанных ведущими специалистами на семинаре, организованном ЕЭСИ, посвященном актуальной проблеме использования соединений с одним углеродным атомом (СН₄, СО/Н₂, СО, СН₃ОН, СО₂) для получения моторных топлив и органических продуктов не на основе нефтяного сырья. Рассмотрены механизмы реакций, использование гомогенных металл-комплексных катализаторов, вопросы промышленного использования.

Рассчитана на научных и инженерно-технических работников, специализирующихся в области углеродной и синтеза органических веществ.

Табл. 36. Ил. 53. Библиогр. список: 953 названия.

КАТАЛИЗ В C₁-ХИМИИ

Редактор *Н. Р. Либерман*
Техн. редактор *Л. Ю. Коровенко*

Корректор *Л. С. Лазоренко*
Переплет художника *Б. Н. Осенчакова*

ИБ №2032

Сдано в набор 26.08.86. Подписано к печати 10.03.87. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 18,5. Усл. кр.-отг. 18,5. Уч.-изд. л. 18,9. Изд. № 3014. Тираж 1900 экз. Зак. № 952. Цена 3 р. 20 к.

Издательство «Химия», Ленинградское отделение
191188, Ленинград, Д-186, Невский пр., 28

Отпечатано с набора Ленинградской типографии № 2 головного предприятия ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29 в Ленинградской типографии № 4 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, 191126, Ленинград, Социалистическая ул., 14.

© D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, Holland, 1983.

© Перевод на русский язык, предисловие, примечания, «Химия», 1987

К 1803000000-007 7-87
050 (01)-87

Термин «химия C₁» или «C₁-химия» семантически подобен устоявшемуся и широко принятому термину «химия нефти» («нефтехимия»). Однако в отличие от химии нефти, объектом исследования которой является широкий круг родственных углеводородов и их производных, химия одноуглеродных молекул — в современном понимании этого термина — охватывает довольно далеко отстоящие друг от друга в химическом плане соединения с единственным общим признаком — наличием в молекуле одного атома углерода. Возникновение такого термина — явление вынужденное, отражающее не столько внутренние потребности науки, сколько социальный заказ человечества в преддверии замены нефти другим углеродсодержащим сырьем.

Промышленность основного органического синтеза стоит сегодня перед очень нелегкой задачей — в исторически ограниченный срок необходимо найти новые пути производства продукции, масштабы выпуска которой измеряются десятками миллионов тонн. Новые методы должны не только быть адекватными существующей структуре отрасли, легко вписываться в нее, но и обеспечивать достигнутый уровень рентабельности производства, поскольку от него зависит положение легкой промышленности, таких отраслей тяжелой промышленности как машиностроение, автомобилестроение, жилищное и промышленное строительство и многих других, определяющих совокупность факторов, объединенных понятием «качество жизни человека».

Предлагаемая книга вводит читателя в круг теоретических проблем, относящихся к катализу превращений оксида и диоксида углерода, метанола, метана и циановодорода.

Все эти соединения уже давно используются в химической практике. Огромный вклад в их технологию принадлежит отечественным химикам. Так, Е. И. Орлов в поисках подтверждений идей А. М. Бутлерова о существовании простейшего карбена — метиленового бирадикала — впервые получил этилен гидрированиям СО. Химия и технологии каталитических превращений оксида углерода получали свое развитие в трудах Н. Д. Зелинского, Б. А. Казанского, А. Н. Башкирова, Б. Н. Долгова, В. М. Каржавина, И. Б. Рапопорта, Д. М. Рудковского, Я. Т. Эйдуса, А. Ю. Алиева и их учеников. В классических работах Н. С. Ениколопова и А. Б. Налбандяна создана теоретическая основа свободнорадикальных окислительных процессов с участием метана. Крупный вклад в практику окислительного аммонолиза метана, химию циановодорода внес С. С. Бобков.

Сегодня перед этой областью химии соединений углерода стоят новые задачи. Разведанные запасы метана достаточно велики, чтобы

можно было рассматривать его в качестве сырья, способного составить альтернативу нефти за пределами 2000 г. Огромны природные запасы диоксида углерода. Оксиды углерода и циановодород можно получить практически из любого углеродсодержащего сырья, в том числе из угля, на который ориентируют химическую промышленность долгосрочные прогнозы.

Таким образом, все соединения, каталитическим превращениям которых посвящена эта книга, можно рассматривать как своеобразные мосты, связывающие настоящее и будущее химической промышленности.

При этом главные надежды возлагаются на оксид углерода, реакции которого рассмотрены в первых пяти главах. Рост объема производства метанола и аммиака, увеличение выпуска продукции гидроформилирования потребовали в свою очередь совершенствования технологии оксида углерода. Сегодня производство СО принадлежит к числу самых многотоннажных производств основной химии. Дешевизна и доступность этого сырья стимулировали в середине 60-х гг. предпринятый рядом крупнейших фирм Запада поиск методов получения ключевых продуктов основного органического синтеза на базе СО и Н₂. В немалой степени этим поискам способствовал интерес к металлокомплексному катализу, резко возросший после обнаружения стереоспецифической полимеризации алкенов и диенов, окисления алкенов в карбонильные соединения, алкениловые эфиры и др.

Поиски, опирающиеся на достижения координационной химии органических производных переходных металлов, привели к созданию метода синтеза уксусной кислоты из оксида углерода и метанола — метода, отличающегося высокой селективностью и мягкими условиями осуществления. В итоге первая промышленная установка синтеза уксусной кислоты при низком давлении начала работать в 1970 г. [1], т. е. задолго до 1973 г., когда проблема дефицита нефтяного сырья стала достоянием широкой общественности. Несколько позже были разработаны изящные методы карбонилирования и гидрокарбонилирования диметилового эфира или метилацетата, лежащие в основе новых промышленных методов получения винилацетата и уксусного ангидрида [2]. Таким образом, уже в наши дни из СО и Н₂ получают ряд продуктов, играющих ключевую роль в промышленности полимерных материалов, химических волокон и др., способами, успешно конкурирующими с методами получения этих продуктов из этилена. Готовится к промышленному освоению процесс фирмы Ube — синтез этиленгликоля на базе СО и Н₂ через окисление СО и метанола в диметилосалат и гидрирование последнего. Благодаря дешевизне исходного сырья, мягким условиям и высокой селективности его переработки, ожидаемая эффективность нового процесса не ниже основывающегося на окислении этилена и гидратации эпоксида [3].

Гораздо скромнее пока успехи в области прямого гидрирования оксида углерода с целью селективного получения этилена, пропена, других углеводородов, а также кислородсодержащих соединений —

этанола, этиленгликоля, уксусной кислоты и др. Создание таких одноступенчатых процессов затруднено из-за низкой селективности известных катализаторов, а иногда и из-за жесткости условий, в которых они проявляют свою активность. Для поисков катализаторов, способных в мягких условиях работать достаточно эффективно с приемлемой селективностью, необходимы прежде всего сведения о том, как разные катализаторы, т. е. координационные соединения, отличающиеся как природой центрального атома, так и природой, структурой и числом лигандов, реагируют с Н₂ и СО.

Эта проблема — в центре рассмотрения первой главы и заключительных разделов второй главы книги.

Механизмы превращений оксида углерода в растворах и на поверхности гетерогенизированных катализаторов оперируют широким набором промежуточных соединений, в том числе карбкатионами и свободными радикалами, комплексами, в которых один или несколько атомов металла (в полиядерных соединениях) связаны с молекулой СО, одиночным (карбидным) атомом С, формильной, карбиновой (гидроксикарбиновой), карбеновой (гидроксикарбеновой), гидроксиметильной, метоксидной, алкильной, алкилиденной, аллильной группировками, различными ненасыщенными молекулярными лигандами.

Среди множества вопросов, возникающих при обсуждении механизма восстановления СО, главный — как присоединяется первый атом (или первые атомы) водорода к этой молекуле, какова природа образующихся частиц, какими путями они возникают. Термодинамические данные указывают, что простейшая реакция — присоединение Н₂ к молекуле СО с образованием свободного формальдегида — реакция слабо эндоэргоничная. Анализ [4] показывает, кроме того, что превращение карбонилгидридного комплекса в формильное производное — простейший предполагаемый предшественник формальдегида — требует преодоления значительного (167 кДж/моль) активационного барьера.

Таким образом, в мягких условиях нельзя рассчитывать ни на образование свободного формальдегида, который мог бы превратиться в этиленгликоль и ряд других кислородсодержащих производных, ни на возникновение простых формильных комплексов, гидрогенолиз которых привел бы к формальдегиду*. При повышенных давлении и температуре, когда как термодинамически, так и кинетически возможно образование формальдегида, действительно наблюдается ряд ожидаемых продуктов его превращения, в том числе этиленгликоль. Однако из-за жесткости условий и низкой селективности такого рода процессы практического интереса пока не

* Известен единственный случай внедрения СО в связь металл — водород: образование формильного комплекса при реакции СО с гидридом октаэтилпорфирина родия (см. уравнение реакции (9) и ссылку [24] в главе I). Однако нет сведений о том, что образующийся при этом комплекс (OEP)Rh—СНО способен реагировать с Н₂, давая формальдегид. По-видимому, влияние порфиринового лиганда (OEP) и высокая степень окисления атома родия, благоприятствующие образованию формильного комплекса, препятствуют его гидрогенолизу:

представляют. Достигнутый сейчас уровень прямой конверсии синтез-газа в этиленгликоль позволяет надеяться на использование этого метода (при базировании на угле) лишь за пределами 1995 г. [5].

Предполагается [4], что смягчить условия синтеза и повысить его селективность позволят системы, в которых подвергается восстановлению бидентатно (за счет атомов O и C) координированный оксид углерода $M(H)-C=O \rightarrow M'$. В таких системах один центральный атом (M), связанный с атомом C, обеспечивает передачу ему гидридного атома H, а другой (M') — облегчает этот процесс, понижая электронную плотность на координированной карбонильной группе и повышая тем самым электрофильность ее атома C. В этих системах могут быть более благоприятны и термодинамические факторы, поскольку бидентатная координация формильной группы ($M-CN=O \rightarrow M'$) и формальдегида ($MN-CH_2=O \rightarrow M'$) должны стабилизировать эти интермедиаты. Очевидно, что координированный формальдегид должен быть способен вступать в реакции, ведущие к наблюдаемым целевым продуктам.

В главе I приводится ряд примеров, моделирующих подобного рода системы. Более полная сводка данных [4] показывает, что в качестве центра M' способны выступать катионы как переходных, так и непереходных металлов всех групп периодической системы.

В рамках рассматриваемых здесь механизмов (см. также обзоры [6—10]) удается в общих чертах объяснить пути образования кислородсодержащих соединений (глава I) и углеводов (глава II), а в некоторых случаях — понять природу влияния на селективность процесса таких параметров, как давление и температура. Однако предсказательная сила предложенных схем пока невелика, практически отсутствуют кинетические данные, которые позволили бы количественно описать процесс. Эти обстоятельства затрудняют планирование и постановку исследований, направленных как на поиск катализаторов новых синтезов, так и на совершенствование известных катализаторов.

Метанол давно стал массовым полупродуктом основного органического синтеза. Масштабы его производства измеряются десятками миллионов тонн, и по прогнозам [11, 12] в ближайшие годы могут приблизиться к 100 млн. т/год. Оптовые цены на метанол в Западной Европе в 2—2,5 раза ниже цен на этилен. Эти причины вызвали большой интерес к метанолу как к сырью химической промышленности, проявившийся, в частности, в названиях ряда обзоров, а также конференций, неоднократно созывавшихся, начиная с середины 60-х гг., во многих странах.

Синтезам на основе метанола в данной книге посвящен конспективный обзор (глава III), обстоятельная глава IV — о гомологизации метанола и заключительная часть обзорной главы V, где кратко рассмотрены синтез оксалатов и диметилкарбоната из метанола и CO. Высокая рентабельность производства метанола и продуктов на его основе в наши дни обусловлена дешевизной исходного сырья, из которого сейчас получают синтез-газ, и сравнительно ма-

лыми отчислениями капиталовложений. В 1979 г. только 0,266 млн. т из 14,362 млн. т метанола, произведенного во всем мире, было получено из угля [12]. Почти 75 % всего метанола получили из природного газа, еще 24,4 % — из нефти, нефтяных остатков и сжиженного газа.

Себестоимость оксида углерода и синтез-газа сильно зависит от природы ископаемого топлива и его цены. В Западной Европе (ФРГ) по расчетам, основывающимся на ценах 1975 г., синтез-газ, получаемый газификацией бурого угольной пыли, был бы в 1,8 раза дешевле получаемого газификацией каменноугольной пыли и даже в 1,67 раза дешевле получаемого при окислительной конверсии мазута [13а]. Однако в США водород, получаемый частичным окислением остаточного масла, на 27 % дешевле водорода, получаемого газификацией каменного угля из штата Вайоминг [14]. В большинстве случаев нефтехимическое сырье и особенно природный газ экономически более выгодны для получения CO. По этой причине их доля в сырьевом балансе производства этого полупродукта превышает сегодня 90 %. Ожидаемое замещение нефти углем приведет к росту затрат на производство синтез-газа и метанола. Таким образом, совершенствование методов производства синтез-газа, метанола и продуктов на их основе следует отнести к числу задач первоочередной важности.

В главе V изложены в основном теоретические аспекты процессов гидроформилирования, занимающих по своим масштабам и практической значимости второе после синтеза метанола место в промышленной химии оксида углерода. Этой главой завершается в книге материал, посвященный проблемам активации оксида углерода. Если в первых двух главах рассмотрены пути образования кислородсодержащих соединений и углеводов из CO и H₂, то в трех последующих по существу дается обзор превращений оксида углерода с участием алкоксильных групп или C-лигандов, возникающих из алкенов, алкинов, спиртов или галогеналкилов.

Подчеркивая актуальность работ по химии диоксида углерода, обычно упоминают о громадных запасах этого вещества в природе и огромных количествах CO₂, ежегодно производимого человечеством: более 90 % добываемого топлива — угля, нефти, природного газа — сжигают, превращая в оксиды углерода [11]. Однако выделение диоксида углерода из атмосферы, содержащей всего около 0,03 % CO₂, или извлечение из природных карбонатов — трудоемкая, точнее энергоемкая задача.

Промышленное использование CO₂ пока ограничено: кроме упоминающихся в этой книге синтезов карбамида, соды и салициловой кислоты известны промышленные методы получения некоторых других ароматических оксикислот и этиленкарбоната — из CO₂ и этиленоксида. Технически возможно и некоторое время даже применялось гидрирование CO₂ в метанол. Однако из-за повышенного по сравнению с методом, основывающимся на CO, расхода водорода и более высоких затрат на разделение (необходимо отделять воду, образующуюся при гидрировании) этот метод сейчас не

используют. Такие привлекательные с позиций практики реакции, как синтез формальдегида, муравьиной кислоты, шавелевой кислоты из газообразных H_2 и CO_2 более или менее эндоэргоничны при $25^\circ C$, причем из-за убыли энтропии термодинамические ограничения возрастают с ростом температуры. Вместе с тем можно получать из CO_2 и H_2 углеводороды, ширты и их эфиры; описано карбоксилирование алкенов, алкинов, эпоксидов [11].

Новый импульс поискам синтетического использования CO_2 был дан работами М. Е. Вольпина с сотрудниками, обнаруживших способность соединений переходных металлов в мягких условиях давать комплексы с CO_2 [15]. По этой причине глава VI, посвященная перспективам утилизации CO_2 , начинается с обзора сведений о природе соединений, возникающих при взаимодействии CO_2 с комплексами переходных металлов I—VIII групп периодической системы. Рассмотрены различные варианты восстановления CO_2 с участием аминов, спиртов, эпоксидов, этилена, а также синтеза производных карбоновых кислот при реакциях CO_2 с алкенами, алкинами, циклопропанами, напряженными гетероциклическими соединениями. В заключительных разделах обзора приведены данные о восстановлении CO_2 комплексами переходных металлов с образованием CO или лигандов, возникающих в результате димеризации CO_2 , а также приведены факты влияния CO_2 на действие гомогенных металлокомплексных катализаторов. Поскольку CO_2 способен функционировать в качестве лиганда в комплексах переходных металлов, реагировать с органическими производными непереходных металлов, это соединение далеко не всегда можно рассматривать как нейтральный компонент реакционной системы.

Циановодород давно используется в производстве полимерных материалов, кормовых добавок, лекарственных соединений, средств защиты растений. Однако значение этого соединения в промышленности как настоящего, так и будущего вряд ли сопоставимо с значением оксидов углерода или метана. В главе VII обсуждаются преимущественно катализируемые комплексами переходных металлов реакции гидроцианирования кратных связей $C=C$ в алкенах и алкадиенах, сыгравшие важную роль в совершенствовании технологии нейлона-6,6. Кратко рассматриваются также присоединение циановодорода к другим кратным связям, оксидицианирование алкенов, синтезы, использующие дициан, окисление и полимеризация циановодорода.

Следующая глава посвящена метану. Использование этого углеводорода в качестве сырья сыграло огромную роль в совершенствовании технологии синтез-газа, водорода, галогенпроизводных метана, ацетилен, технического углерода, циановодорода.

В связи с ролью, которая отводится метану в прогнозах развития промышленности органического синтеза, особую актуальность приобретают поиски методов функционализации этой весьма прочной молекулы.

Карбоксилирование и карбонилирование метана термодинамически неблагоприятны, причем ограничения возрастают с ростом

температуры из-за убыли энтропии. Это не позволяет рассчитывать на реализацию таких процессов в мягких условиях. Осуществленные в промышленности синтезы хлорметанов и циановодорода по своей природе — окислительные свободнорадикальные превращения. Целевые продукты этих синтезов либо сравнительно инертны к носителям цепей, обеспечивающих наблюдаемое превращение, либо реагируют с ними со скоростями, соизмеримыми со скоростью реакции исходного соединения. Так, способность метана и хлорметанов вступать в хлорирование различаются не очень сильно, ряды реакционной способности варьируют с изменением температуры, что позволяет управлять процессом, получать преимущественно тот или иной продукт [16]. Энергия разрыва связи $H-CN$ (122 ккал/моль, т. е. 510 кДж/моль) заметно выше энергии разрыва связей $H-CN_3$ (104,2 ккал/моль, 435 кДж/моль) или $H-NH_2$ (103,3 ккал/моль, 432 кДж/моль) [17]. Это позволяет, достаточно быстро снизив температуру, остановить реакцию и обеспечить выход по аммиаку 62—63 % в каталитическом и 77—80 % в пламенном варианте производства циановодорода [18].

Многочисленные работы, направленные на синтез метанола или формальдегида газофазным окислением метана [19], не привели пока к созданию технического метода. В первичных продуктах окисления метана кислородом разрыв связи $C-H$ требует существенно меньших затрат (в метаноле 95,4 ккал/моль, 399,7 кДж/моль, в формальдегиде 87,0 ккал/моль, 364,1 кДж/моль), чем в метане. Необходимые в связи с этим низкие конверсии метана затрудняют выделение продуктов из газовой смеси, а недостаточно высокая селективность и связанные с этим затраты на разделение продуктов еще больше снижают экономические показатели этого пути использования метана.

Принципиально новое решение этой проблемы намечено в работах А. Е. Шиловой с сотрудниками, открывших способность комплексов переходных металлов катализировать ряд реакций метана и других алканов: дейтерообмен с гидроксилсодержащими растворителями, хлорирование, окисление, дегидрирование [20]. Эти результаты и результаты работ, появившихся вслед за открытием советских ученых, составляют предмет краткого обзора (глава VIII).

Среди интермедиатов многочисленных превращений CO, алкенов, алканов, алкиларенов особую роль отводят координационным соединениям, в которых переходный металл связан с карбеновым лигандом [21, 22]. В связи с этим представляется вполне оправданным включение в книгу обзора, посвященного химии карбеновых лигандов и их комплексов (см. главу IX).

В публикуемой книге впервые сделана попытка рассмотреть весь круг проблем металлокомплексного катализа, имеющих отношение к использованию простейшего углеродсодержащего промышленного сырья.

Хотя в целом эту задачу можно считать выполненной, ряд вопросов, относящихся к проблемам химии C_1 , остался вне поля зрения авторов. Так, не обсуждается иницированная пионерской

работой Ю. И. Ермакова и В. А. Лихолобова [23] литература, посвященная гомогеннокатализируемой конверсии CO. Лишь кратко упоминается, но не рассматривается восстановление ароматических соединений оксидом углерода [24]. Заметим к тому же, что курс лекций, составивший основу этой книги, вряд ли мог претендовать на исчерпывающий охват известных литературных сведений. Поэтому изложение иногда носит несколько односторонний характер (см. главы V, VIII, IX).

Целесообразно в связи с этим указать на обзорную литературу на русском языке, излагающую отдельные вопросы, рассматриваемые в этой книге. Так, проблемы гомогенного гидрирования оксида углерода рассматриваются в [2—4], синтеза Фишера—Тропша — в [2; 13 б—г; 24], синтеза на основе метанола, в том числе процесс гомологизации — в [2, 3, 12], гидроформилирование и карбонилирование — в [2, 3, 13, 26—32], активация диоксида углерода — в [11, 15], химия циановодорода и процессы гидроцианирования — в [18], хлорирование и аммонолиз метана — в [16, 18], активация метана комплексами металлов — в [33]. Химии карбенов и карбеновых комплексов посвящен специальный выпуск Журнала Всеобщего химического общества им. Д. И. Менделеева [34]. Имеется сводка, охватывающая патенты 1971—1982 гг., защищающие способы получения метанола, метана и высших алканов, алкенов, спиртов, гликолей гидрированием оксида углерода в СССР, Великобритании, США, Франции, ФРГ, Японии [35].

Ссылки на некоторые, имеющие принципиальное значение, работы приведены в примечаниях к тексту перевода. В процессе работы над переводом были исправлены допущенные в оригинале очевидные неточности и ошибки. В случаях, когда текст этого не позволял, даны соответствующие примечания.

Поиски новых эффективных методов промышленного синтетического использования CH_4 , CO, CO_2 помимо значения для будущего очень важны сегодня в связи с решением проблем комплексной переработки углеродсодержащего сырья, бережного и экономного использования природных ресурсов, актуальность которых подчеркнута материалами XXVII съезда КПСС, Основными направлениями экономического и социального развития СССР на 1986—1990 годы и на период до 2000 года.

Книга будет интересна всем, кто занимается химией промышленно важных соединений с одним атомом углерода в молекуле. Собранный в ней богатый экспериментальный материал может быть использован в качестве основы планирования поисков и будет также полезен при обсуждении имеющихся данных, полученных методами как гомогенного, так и гетерогенного катализа. Можно надеяться, что систематизированные в ней данные помогут ориентироваться в огромном потоке идей и фактов как начинающему специалисту — студенту или аспиранту, так и опытному работнику отраслевого или академического научно-исследовательского учреждения.

И. Моисеев

Непрерывный рост цен на нефть, истощение ее запасов и в то же время наличие больших резервов сырья биологического происхождения, особенно угля, вызвали усиливающийся интерес к получению CO и H_2 из этих источников. Используя каталитические методы, смесь CO и H_2 можно превратить в товарные углеводороды или углеводородное сырье. Вряд ли нефть останется еще на многие годы основой промышленной органической химии, однако существует большая вероятность использования CO в качестве альтернативного сырья, когда это потребуется.

Не вполне четко очерченная область химии и технологии, охватывающая исследования в этом направлении и получившая название C_1 -химии, включает в себя несколько таких строительных блоков, как CH_4 , CO/ H_2 , CO, CH_3OH , CO_2 и HCN; особое значение придается все же CO. В авангарде исследований по C_1 -химии идут академические лаборатории, нефтяные и химические компании. В Японии министерство внешней торговли и промышленности субсидирует семилетнюю программу в области C_1 -химии, развиваемую 14 главными химическими компаниями с целью разработать новые методы производства основных химических веществ из CO и H_2 .

Скорее всего, развитие C_1 -химии будет медленным, но устойчивым, и впереди у нее большие возможности.

Коллоквиум по C_1 -химии, поддержанный Европейским экономическим сообществом, был организован в Ахене профессором В. Каймом, докторами А. Бэрмом и М. Рёпером из Высшей технической школы Ахена, профессорами Тейсье и А. Дж. Губертом из Льежского университета и Р. Уго из Миланского университета. Материалы этого трехдневного коллоквиума, посвященного преимущественно жидкофазным реакциям C_1 -молекул, катализируемым переходными металлами, легли в основу данной книги. В девяти главах рассмотрены следующие проблемы: восстановление CO и реакция с участием CO, химия метанола, активация CO_2 , гидроцианирование, химия метана и химия карбенов.

C_1 -химия — область исследований, привлекающая к себе все большее внимание академических, промышленных и государственных лабораторий. Исследовательская работа в этой области стимулируется озабоченностью нынешними и будущими ценами на нефтяное сырье и сокращением его запасов.

В самом общем смысле основу C_1 -химии составляют блоки, представленные на рис. 1. Многие из известных сегодня органических веществ могут быть получены из простых молекул, таких как HCN, CH_4 , CO_2 , CO/H_2 и CH_3OH .

Вещества с одним углеродным атомом (C_1 -соединения), показанные на рис. 1, можно синтезировать практически из любого углеродсодержащего сырья, однако предпочтительнее это делать из угля. Поэтому особое внимание обращается на химию смеси CO и H_2 (синтез-газа).

[Название « C_1 -соединения» вряд ли применимо к перечисленным на рис. 1. Действительно, только молекула метилформиата содержит два одноуглеродных

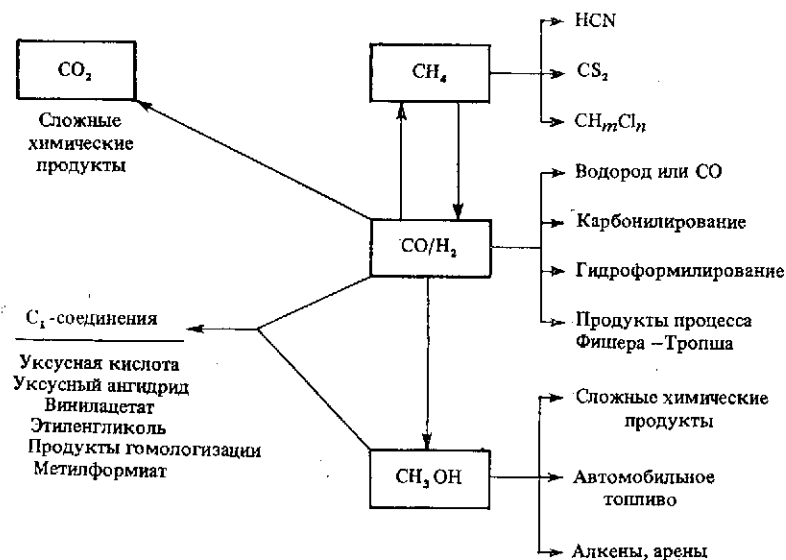


Рис. 1. Структура C_1 -химии.

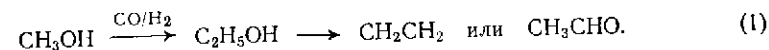
фрагмента, связанных между собой атомом кислорода: $H_2C-O-CHO$. Все остальные продукты относятся к так называемым C_2 - или C_{1+} -соединениям. Все перечисленные здесь соединения входят в число полупродуктов основного (тяжелого) органического синтеза. — *Примеч. ред.*]

Восстановление CO открывает много путей получения полезных химических продуктов. Так, восстановлением CO получают алкены и алканы — процесс Фишера — Тропша, осуществляемый в настоящее время пока только на установках в Южной Африке. Современные исследования в этой области направлены на повышение селективности процесса, т. е. на сужение гаммы целевых продуктов. Нынешняя экономическая ситуация делает предпочтительными такие направления превращения синтез-газа, которые оставляют в молекуле продукта хотя бы один атом кислорода из содержащихся в исходных реагентах CO и H_2 . Поэтому потенциальное применение имеет гидрирование CO в метанол, этанол, этиленгликоль, уксусную кислоту и многие другие кислородсодержащие вещества.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ CO

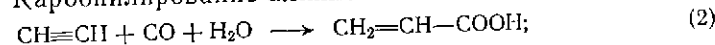
Кроме синтеза Фишера — Тропша или восстановления CO до метана огромное экономическое и технологическое значение имеет гидрирование CO в метанол. Метанол принадлежит к наиболее перспективным химическим продуктам. В дополнение к традиционным областям использования можно предвидеть в будущем применение метанола в таких сферах, как энергетика или синтез белка. Помимо этого, на основе метанола могут быть синтезированы разнообразные продукты, получаемые в настоящее время из нефти другими способами. В качестве наиболее характерного примера следует упомянуть последние достижения в получении уксусного ангидрида через метанол или метилацетат.

Гомологизация метанола открывает новый перспективный путь получения этанола и других веществ с двумя атомами углерода:

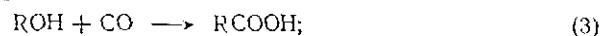


РЕАКЦИИ С CO

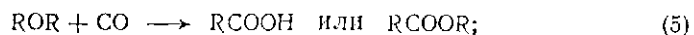
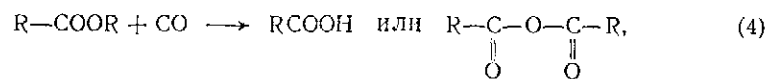
Известны и успешно используются в промышленности разнообразные реакции с участием CO. Наиболее распространен синтез Роелена (гидроформилирование, или оксосинтез) — метод, по которому ежегодно в мире производится около 5 млн. т альдегидов, кислот и спиртов. На многих заводах осуществляется также карбонилирование (реакция Реппе). Термин «карбонилирование» охватывает такие реакции, в которых молекула CO, отдельно или совместно с другими компонентами, вводится в молекулу превращающегося вещества. Приведем несколько примеров реакций карбонилирования. Карбонилирование алкинов или алкенов:



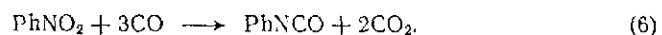
карбонилирование спиртов:



карбонилирование простых и сложных эфиров:



карбонилирование нитросоединений:



СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ CO₂

Интерес промышленности к диоксиду углерода в будущем также может возрасти. Диоксид углерода широко распространен и легко доступен. Имеются, однако, весьма серьезные препятствия к его использованию. Атомы кислорода так прочно связаны с углеродом в молекуле CO₂, что в химическом смысле CO₂ часто оказывается ловушкой для кислорода, с термодинамической точки зрения даже несколько более выгодной, чем вода.

Если использовать диоксид углерода для получения углеводов, то конечным веществом, в которое переходит кислород, должна быть вода. Но возможно применение CO₂ и непосредственно для синтеза кислот, эфиров и лактонов — веществ, представляющих значительный интерес для промышленности.

ПРИМЕНЕНИЕ ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Важнейшую роль в превращениях, перечисленных на рис. 1, играет катализ переходными металлами. Применяются как гетерогенные, так и гомогенные катализаторы. В данной книге основное внимание уделяется гомогенным системам. Это совсем не означает, что гетерогенные системы не имеют будущего, — напротив. Однако в настоящее время наблюдается возрастающий интерес к гомогенному катализу, базирующемуся на переходных металлах.

Гомогенные реакции протекают при сравнительно мягких условиях и, таким образом, более выгодны с точки зрения экономии энергии.

[Другой источник экономии энергии — селективность гомогенных катализаторов. Повышение селективности процесса приводит не только к снижению расхода исходного сырья и, следовательно, к уменьшению затрат энергии, связанных с его добычей и подготовкой, но и к снижению затрат энергии на стадии разделения продуктов реакции, выделения и очистки целевого продукта.

Как правило, выигрыш в энергозатратах, вызванный улучшением селективности, во много раз превышает экономию, достигнутую за счет смягчения условий в реакторе: на изменение температуры потока затрачивается энергия, равная произведению величины потока на среднюю теплоемкость и разность температур;

в блоках разделения энергозатраты пропорциональны теплотам фазовых переходов и — в случае ректификации — флегмовым числам, превышающим единицу; причем как в испарителе, так и в конденсаторе затрачивается энергия, стоимость которой обычно гораздо выше той, что расходуется на подогрев потока. — *Примеч. ред.*]

Гомогенные катализаторы часто обладают значительным преимуществом в селективности, активности и легко модифицируются. Селективность, например, является решающим фактором в реакциях с участием CO. Вот почему гомогенные системы имеют столь важное значение.

Гидрирование CO — процесс экзотермический, и применение гетерогенных систем затруднено отводом теплоты. Гомогенные системы, работающие в жидкой фазе, в этом отношении обладают преимуществом. Гомогенный катализ комплексами переходных металлов, вообще говоря, представляет собой ответвление химии координационных соединений. Как следствие, в гомогенных системах легче исследовать механизм химического превращения благодаря использованию спектральных методов, разработанных для растворов.

ГОМОГЕННОЕ ГИДРИРОВАНИЕ
ОКСИДА УГЛЕРОДА

Большой интерес к гомогенному каталитическому восстановлению оксида углерода объясняется следующими причинами:

1. Гомогенные катализаторы часто показывают большую селективность, активность и легче модифицируются. Поскольку решающим фактором в процессах типа Фишера—Троппа является селективность, гомогенные каталитические системы могли бы сыграть в них важную роль.

2. Протекая при сравнительно мягких условиях, гомогенные реакции открывают экономические преимущества, благодаря меньшим энергетическим затратам.

3. Гидрирование CO — экзотермическая реакция, и проведение ее в гетерогенной системе затруднено теплоотводом. Гомогенные каталитические системы, действующие в жидкой фазе, позволяют проще решать эту проблему.

4. Гомогенные системы позволяют исследовать механизмы реакций с применением спектроскопии в растворах.

5. В широком смысле гомогенные катализаторы на основе переходных металлов входят в круг исследований химии координационных соединений. При этом комплексы и реакции с участием CO и H₂ принадлежат к числу наиболее изученных, и по ним имеется обширная информация.

В первой части данной главы приведены модельные стехиометрические реакции координации CO, активации CO и реакции, ведущие к образованию продуктов роста. Во второй части будут описаны каталитические реакции.

I.1. СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ
ОКСИДА УГЛЕРОДА (МОДЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ)

Химия металлорганических соединений, как известно, дает стабильные модели частиц, постулируемых при описании механизма каталитических реакций. Тем самым открываются возможности определения точной геометрической структуры картины взаимодействия металл-лиганд.

Предпринимая усилия к выяснению механизма восстановления CO, многие лаборатории ищут такие гомогенные стехиометрические

реакции, которые могут привести к каталитическому процессу. Синтезированы разнообразные комплексы, содержащие фрагменты частично восстановленного CO (такие как формил, гидроксиметил, карбен и т. д.). Несмотря на большое количество выделенных модельных соединений, еще нет полной ясности в механизме восстановления CO, приводящем к продуктам процессов типа Фишера — Троппа (алканы, алкены) или к кислородсодержащим продуктам (метанол, гликоль). Формально процесс восстановления CO можно разбить на три самостоятельных этапа:

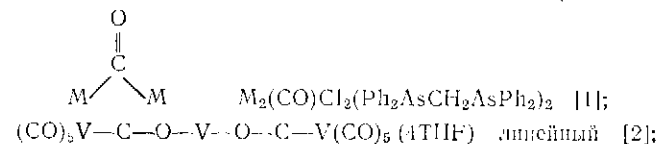
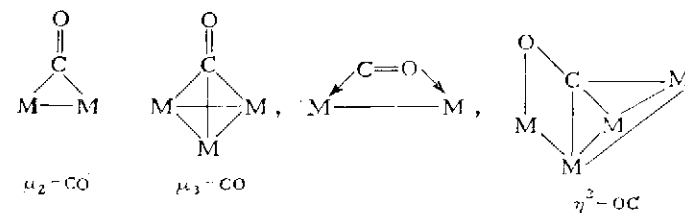
- 1) координация CO;
- 2) активация CO (разрыв связей и образование связи C—H);
- 3) реакции роста (CO-олигомеризация).

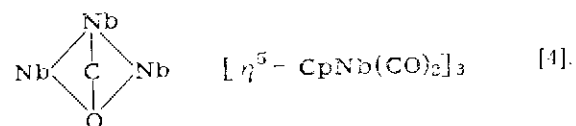
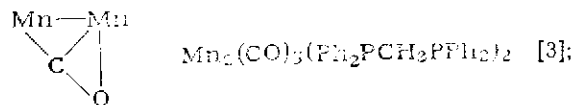
I.1.1. КООРДИНАЦИЯ CO

Как в гомогенном, так и в гетерогенном катализе активация CO включает в себя прежде всего координационное взаимодействие CO с акцепторным центром металла. Оксид углерода, будучи слабым донорным основанием, не реагирует с протоном и очень слабо взаимодействует с жесткими кислотными центрами, такими как NH₃. Более или менее устойчивые аддукты оксида углерода могут быть выделены с менее жесткими Льюисовыми кислотами, например с CuX, AgX, AuX₃ и др. (где X — галоген).

[Сродство оксида углерода к протону составляет $6,21 \pm 0,10$ эВ, что несколько меньше сродства к протону этилена — 6,9 эВ (см. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник/Под ред. В. Н. Кондратьева. — М.: Наука, 1974. — С. 335, 336). Сопоставление этих значений не дает оснований считать, что CO не может реагировать с протоном. С жесткими кислотами CO реагирует. Например, на взаимодействии CO с карбкатионами основан ряд синтезов, известных под названием «реакция Коха», применительно к ароматическим углеводородам — «реакция Гаттермана—Коха» (см. Фальбе Ю. Синтезы на основе окиси углерода. — Л.: Химия, 1971; Нефедов Б. К. Синтезы органических соединений на основе окиси углерода. — М.: Наука, 1978). — Примеч. ред.]

Известны разнообразные виды координации CO в хорошо охарактеризованных металлорганических комплексах. Ниже приведены некоторые характерные примеры:





Здесь М—Pd, Pt; THF — тетрагидрофуран; Cp — циклопентадиенил.

Молекула CO может быть концевым или мостиковым лигандом. Металлкарбонильные мостики не всегда симметричны, и в некоторых случаях CO можно рассматривать как четырехэлектронный донор — например, в $\text{Mn}_2(\text{CO})_5(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2$.

Частоты, наблюдающиеся в ИК-спектрах, можно использовать в качестве хорошего критерия при определении типа координации CO:

	ν , см ⁻¹		ν , см ⁻¹
CO	2143	$\text{CuCl}(\text{CO})$	2090
$[\text{PtCl}_5(\text{CO})]^-$	2191	$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	1860
$\text{BH}_3(\text{CO})$	2165	$\eta^5\text{-Cp}_2\text{ZrCH}_2\text{Mn}\eta^5\text{Cp}(\text{CO})_3$	1545
$[\text{PdCs}_2(\text{CO})]^-$	2159	$(\eta^5\text{-C}_5\text{I}_4\text{Me})_3\text{Nb}_3(\text{CO})_7$	1330

Самая низкая частота CO наблюдается в спектрах $[\eta^5\text{-CpCoNb}(\text{CO})_2]_3$, и есть данные, указывающие, что характерный вид связывания CO, реализующийся в этом комплексе, повышает реакционную способность молекулы CO, которая, присоединяя H₂, превращается в углеводороды C₁ и C₂ [5].

В течение последних нескольких лет внимание исследователей привлечено к предполагаемой аналогии между химической координацией и хемосорбцией на поверхности металла. Для выяснения связи между гомогенным и гетерогенным катализом особенно интенсивно обсуждаются карбонильные кластеры. Можно полагать, что способность к восстановлению может быть повышена путем усиления электронных возмущений в связях CO и подготовки их, таким образом, к атаке восстанавливающим агентом. Можно также предполагать, что активация CO, приводящая к расщеплению CO, потребует особой координации в полиядерных комплексах металлов.

В каком-то смысле карбонильные кластеры могут вести себя подобно поверхности металла с хемосорбированными на ней частицами. Действительно, фотоэмиссионные спектры атомов переходных металлов хорошо соответствуют фотоэмиссионным спектрам оксида углерода, хемосорбированного на поверхности компактного металла. Такие сопоставления были сделаны, например, для $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Os}_5(\text{CO})_{18}$ [6], хотя они и наталкиваются на некоторые трудности вследствие ограниченности знаний о металлических катализаторах.

[Изложенное в двух последних фразах вызывает недоумение. Цитируемая работа к сказанному отношению не имеет. В [6] получены фотоэлектронные спектры $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Os}_5(\text{CO})_{18}$ и $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Для трехъядерных молекул показано, что наблюдаемые спектры хорошо согласуются со схемой молекулярных орбиталей, сконструированной из граничных орбиталей фрагментов $\text{M}(\text{CO})_4$, образующих треугольник с симметрией D_{3h} . Потенциал ионизации (ПИ) осmium кластеров сравнительно мало меняется при удвоении числа атомов металла, но для всех кластеров ПИ на 3 эВ больше работы выхода для соответствующего металла.

Авторы приходят к выводу, что несмотря на наличие некоторой аналогии между кластерами и компактными металлами, электронные характеристики кластеров существенно отличаются от характеристик как чистых металлов, так и металлов, адсорбированных какие-либо соединения. Авторы полагают, что только в случае кластеров гораздо большего размера можно ожидать приближения энергии ионизации к работе выхода компактного металла. — *Примеч. ред.*]

Исследователи, работающие в области координационной химии, синтезировали разнообразные кластерные соединения, содержащие в качестве лиганда CO. Оттягивание электронов молекулой CO, по-видимому, стабилизирует низкие валентные состояния. Были получены комплексы, содержащие до 38 атомов металла — $\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}$. Эти цифры соответствуют числу атомов в поверхностных кристаллитах. Малые кристаллиты сильнее взаимодействуют с атомами поверхности, что может означать варьирование адсорбции CO в зависимости от размеров кристаллита.

Механизм процесса Фишера — Тропша, согласно которому CO диссоциирует на атомы углерода и кислорода, широко принят. Эта диссоциативная адсорбция является стадией, определяющей скорость всего процесса, и предопределяет рост цепи. Считают, что в отсутствие диссоциации CO в качестве главных продуктов образуются вещества с одним атомом углерода, например метанол. Можно также указать на нежесткое динамическое поведение карбонильных кластеров, подтвержденное методом ядерного магнитного резонанса. Это может означать, что структуры, определенные в кристаллическом состоянии, по-видимому, способны отличаться от структур, существующих в растворе.

1.1.2. АКТИВАЦИЯ CO (РАЗРЫВ СВЯЗИ И ОБРАЗОВАНИЕ СВЯЗИ C — H)

Молекулу CO по ее реакционной способности часто сравнивают с изоэлектронной молекулой N₂. Это сравнение довольно неудачно, потому что CO сравнительно легко активировать, как это хорошо известно по промышленным процессам гидроформилирования и синтеза метилформата. В свободном состоянии CO вполне устойчив к воздействию восстановителей, однако в координированном состоянии его реакционная способность выше. Координированный CO должен быть подготовлен к атаке водородом или другим восстанавливающим агентом. Как отмечалось в разделе 1.1.1, такая подготовка, по-видимому, происходит при координации специального вида.

Восстановление CO может идти, главным образом, через интермедиаты как сохраняющие, так и утратившие атом кислорода. На

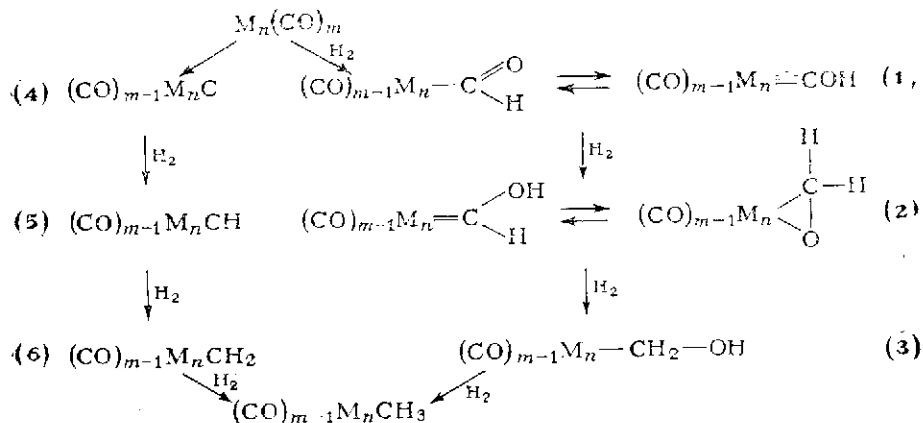
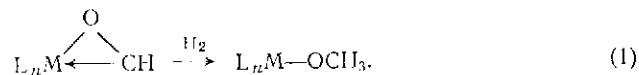


Схема I. I

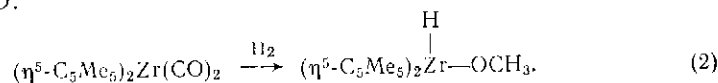
M — металл; M_n ($n \geq 1$) — гомоядерный кластер.

схеме I. I показана возможная последовательность реакций, приводящих к образованию комплексов с сохранением атома кислорода (1), (2), (3) и комплексов с потерей кислорода (4), (5), (6).

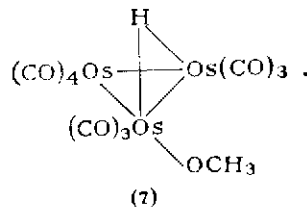
Разумеется, мыслимы и другие возможные маршруты реакций, кроме тех, что приведены на схеме I. I. В схеме отдается предпочтение комплексам со связью металл — углерод, однако также надежно установлено существование соединений со связью металл — кислород:



Особенно характерно это для металлов IV группы периодической системы. Так, сообщалось [8] об образовании метоксипроизводных из CO:



Известны также [9] кластеры (7), содержащие координированную метоксигруппу:



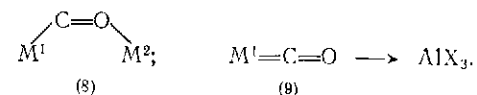
Витаганино сообщает о нуклеофильной атаке спирта на PtCO, приводящей к образованию Pt-COOR [10]. В этой связи представляет интерес комплекс $Cr(CO)_2FeOCHO$, полученный при реакции $[CrFe(CO)_2THF]^+$ с $NaOOCN$ [101].

Металлы, проявляющие повышенное сродство к кислороду, могут предпочтительно активировать CO через образование связи металл — кислород.

Наглядное представление об этом сложном типе связи можно получить на примере изомерных комплексов Os_3 [9]. Гейвенец и Меис [96] синтезировали $HOs_3(CO)_9$ (трет-БуCN) (COR) путем алкилирования $[HOs_3(CO)_{11}]^+$. Этот кластер содержит O-алкилированную карбонильную группу и структурно отличается от изомерного комплекса $HOs_3(CO)_{10}$ (COR) с мостиковой ацильной группой, полученного Димингом и Азамом [9a]. Оба изомера друг в друга не превращаются даже при повышенной температуре [9].

Интересным подходом к проблеме восстановления CO является предположение о присоединении электронного акцептора (кислоты Льюиса) к кислороду координированного CO (8), еще больше повышающего его способность восстанавливаться.

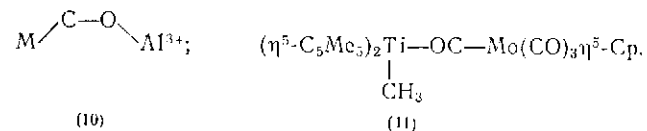
Атака на атом кислорода координированного CO может осуществляться электрофильными соединениями, такими как AlR_3 , AlX_3 , BR_3 (где R — алкил, протон; X — галоген), и другие льюисовские кислоты (9).



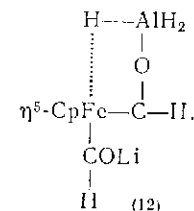
Такая координация ведет к сильному понижению спектральной частоты CO, что объясняется сильным снижением порядка связи в CO и появлением подобных карбеновым резонансных структур.

Аналогичное связывание CO предполагается при гетерогенной активации. Клейднгер [11] сообщает, что Al_2O_3 как носитель может способствовать взаимодействию (10).

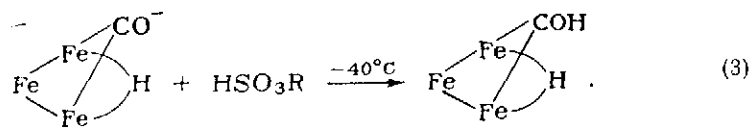
Переходные металлы также могут атаковать кислородный атом CO. Сообщалось [12] о существовании биметаллического карбонильного аддукта с титаном (11) в качестве кислоты Льюиса.



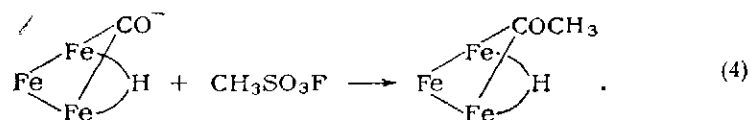
Представляется [13], что восстановление $Cr_2Fe_2(CO)_4$ в алканы с использованием $LiAlH_4$ происходит через интермедиат (12)



В этой связи необходимо упомянуть работы Шрайвера [14]. Протоны сильных кислот могут индуцировать восстановление CO:



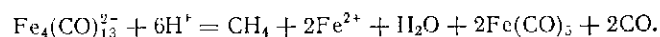
Возможно также и алкилирование CO:



[В (3) и (4) CO не восстанавливается, а комплекс в целом окисляется. В [14] методами ЯМР на ядрах ^{13}C и ^1H и с помощью ИК-спектроскопии показано, что в реакции (3) протон присоединяется к атому кислорода мостиковой карбонильной группы в полном согласии с ожидаемой высокой основностью этого лиганда (пониженное значение частоты валентного колебания этой группы $\nu_{\text{CO}} = 1750 \text{ см}^{-1}$ можно рассматривать как свидетельство обогащения электронами этого лиганда). Однако рассматривать реакцию (3) как восстановление столь же правомерно, как считать протонирование молекулы ацетона восстановлением этого соединения.]

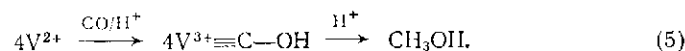
При стоянии растворов $\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}(\text{PPN})_2$ в HSO_3CF_3 наблюдается реакция $\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}^{2-} + \text{HSO}_3\text{CF}_3 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO} + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3\text{CF}_3^- + \text{Fe}_x(\text{CO})_y$.

Опыты с D_2 и HSO_3CF_3 , а также H_2 и DSO_3CF_3 показали, что выделяющийся в ходе реакции водород не принимает участия в превращениях комплекса. Координированный CO восстанавливается за счет электронов атомов железа в ходе окислительно-восстановительного распада комплекса под действием протонов кислоты:



Примеч. ред.]

О восстановлении, включающем в себя протонирование, сообщает Шилов [7]. Реакция протекает в таких системах, в которых происходит восстановление N_2 в гидразин и аммоний, например при действии двухвалентного ванадия:

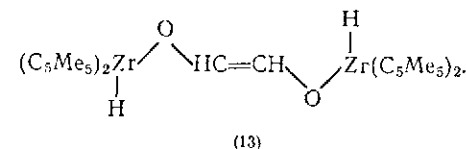


[В условиях реакции Шилова, в водных растворах при $\text{pH} > 7$ или в метанольных растворах пирокатехиновых комплексов ванадия(II) или гидроксида ванадия(II), крайне маловероятно возникновение протонированных комплексов и их участие в реакции. Так же как в примере, рассмотренном выше, источником электронов является окисляющийся атом металла, а атомы водорода переходят к восстанавливаемому CO от растворителя, вероятно, одновременно с электронами. Установлено, что более 90 % метанола в реакции катехолята ванадия(II) с CO в щелочном метанольном растворе образуется, минуя стадию образования формальдегида (*Isaeva S. A., Nikonova L. A., Shilov A. E. // Nouv. J. Chim. — 1981. — V. 5. — P. 21.* — *Примеч. ред.]*

Основным этапом при восстановлении CO водородом является перенос водорода на координированный CO. Хорошо апробирован метод такого восстановления, использующий гидриды металлов.

Восстановление координированного CO с помощью $\eta^5\text{-Cr}_2\text{NbH}_3$ приводит к продуктам $\text{C}_1\text{—C}_2$ [15]. При использовании *изо*- Bu_2AlH в присутствии $(\eta^5\text{-Cr})_2\text{ZrCl}_2$ оксид углерода восстанавливается до спиртов [16].

Необходимо упомянуть также элегантную работу Беркоу [17], в которой восстановление CO осуществлялось через биметаллические соединения (13) с образованием продуктов, содержащих связи C—C:

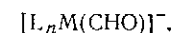


1.1.2.1. Активация CO через формильные комплексы

Образование металлформильного комплекса путем переноса водорода к координированной молекуле CO является весьма вероятным маршрутом гидрирования молекулы CO. Формильные интермедиаты, возможно, ответственны за такие C_1 -вещества, как метанол или формальдегид, а также за метан.

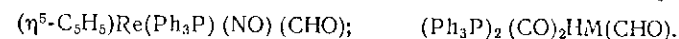
Возможность гидридной атаки на координированный CO, приводящей к образованию формильных комплексов металлов, продемонстрирована на ряде модельных реакций, примеры которых (с образованием ионных, нейтральных и полиядерных формильных комплексов) приведены ниже:

Ионные формильные комплексы [18]:



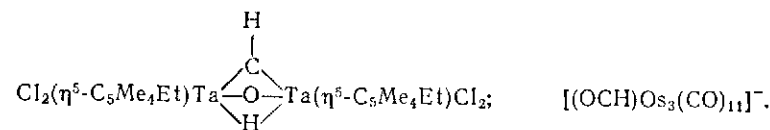
Здесь M — Fe, Cr, W; L — PPh_3 , P(OPh) $_3$, CO.

Нейтральные формильные комплексы [19]:

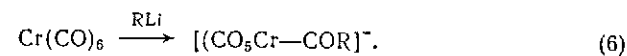


Здесь M — Fe, Os.

Полиядерные формильные комплексы [20, 21]:

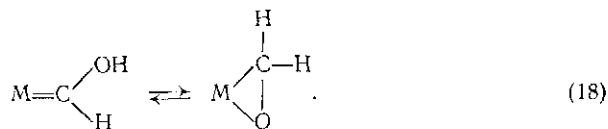


В общем случае нуклеофильная атака на нейтральный карбонил требует использования весьма сильных нуклеофилов [72]:

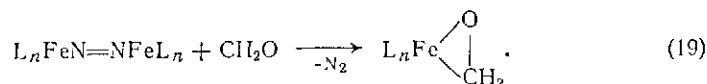


Поэтому для синтеза формильных комплексов необходимы сильные доноры гидрид-иона.

Гидроксиметиленовый комплекс изомерен с комплексом, возникающим при «боковой» бидентатной координации формальдегида:

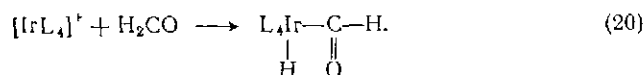


Интересная координация формальдегида, которая подчеркивает также значение координационной ненасыщенности, приводится в работе [31]:

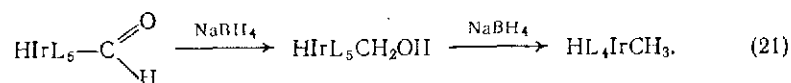


Здесь L — CO, P(OMe)₃.

Известно также окислительное присоединение формальдегида [28]:



Дальнейшее восстановление NaBH₄ даст метильный комплекс:

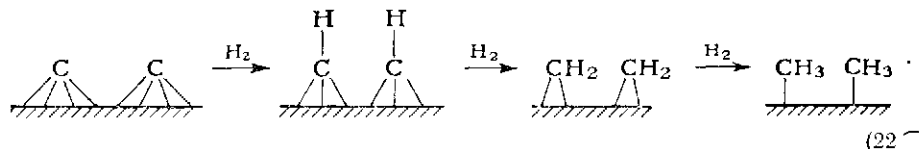


В уравнениях (20) и (21) L — PMe₃.

Гидрирование кислородсодержащих интермедиатов типа (1), (2) или (3) в соответствующие метильные комплексы представляется достаточно общей реакцией [19, 22, 32, 33, 34].

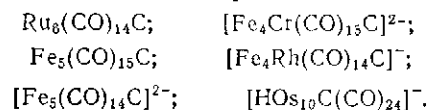
1.1.2.3. Активация CO через карбидные, карбиновые и карбеновые интермедиаты

Для гомогенного и гетерогенного восстановления CO была постулирована последовательность превращения (4) → (6) — (см. схему I.2). Обсуждается участие родственных интермедиатов на поверхности катализатора в реакциях Фишера — Тропша:

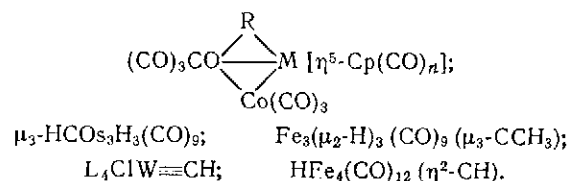


Недавние достижения в металлорганической химии карбенов углубили наше понимание реакций этого вида. Известны хорошо охарактеризованные комплексы типов (4), (5) и (6). Ниже приведены их примеры:

Карбидные комплексы [35]:

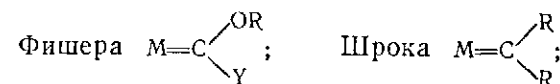


Карбиновые комплексы [36—39]:

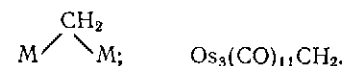


Здесь M — Mo, W, Fe, Ni; L — PMe₃.

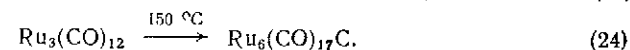
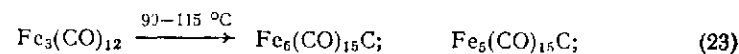
Карбеновые комплексы:



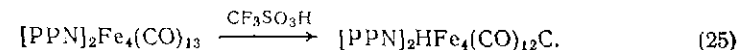
с μ₂-метиленовыми мостиками [21]:



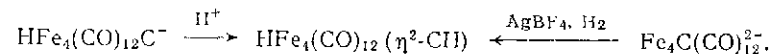
Полиядерные карбонилы металлов, в которых одиночный (карбидный) атом углерода расположен в центре клетки, образуемой атомами металла, могут быть получены из карбониллов:



Легкость протекания такого типа реакций восстановления подтверждается также работой Шрайвера [40]:

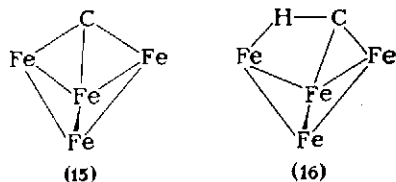


Мюттертиз очень элегантно продемонстрировал превращение карбидного соединения с четырехкоординированным атомом углерода в кластеры, содержащие группы η³-CH и η²-CH [39, 41]. Однако его попытки протонировать (Fe₅(CO)₁₆C)²⁻ или Fe₅(CO)₁₅C, в которых имеется карбидный атом углерода, оказались безуспешными. Этого можно было ожидать, поскольку указанные комплексы координационно насыщены. Вместе с тем, удалось продемонстрировать присоединение протонов в соответствии со следующей схемой:

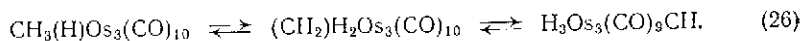


Бициклический комплекс [Fe₄C(CO)₁₂]²⁻ с расположением атомов железа в форме крыльев бабочки и атомом углерода, нахо-

дящимся над крыльями, (15) не вступает в реакцию с водородом, но окисление $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}]^{2-}$ соединением AgBF_4 в присутствии H_2 приводит к $\text{HF}_4(\text{CO})_{12}(\eta^2\text{-CH})$. Такое гидрирование может служить моделью гидрирования карбидного атома углерода. Получена также ценная информация о связывании метилидинового фрагмента (16). Кроме того, в этой работе приводятся возможные модели восстановления CO на поверхности металлов.



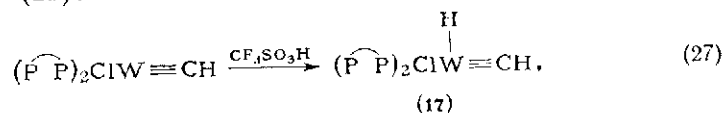
Было показано, что более глубокое протонирование $\text{Fe}\equiv\text{CH}$ даст метан [14]. Сообщалось также о гидрировании комплексов, содержащих μ_2 -метиленовые мостики с образованием Cp_4 [21, 42, 43]. В этой связи следует указать на равновесие [45]



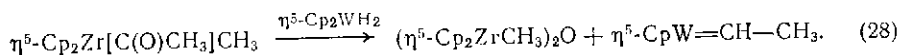
Многоцентровое связывание группы CH_3 ведет к активации CH и обратному ее расщеплению с образованием метиленового лиганда.

Механизм присоединения водорода к $\text{M}\equiv\text{CH}$ детально исследован в работе Шрока [44]. Протонирование метилидинового комплекса $\text{L}_4\text{ClW}\equiv\text{CH}$ (где $\text{L} = \text{PMe}_3$) при действии $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ приводит к образованию $\text{L}_4\text{ClW}=\text{CH}_2^+$. Однако в случае хелатирующего дифосфина получен лишь (17) — см. уравнение (27).

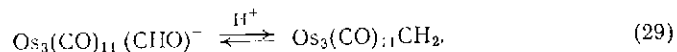
В схеме I.1 не предполагается, что превращения кислородсодержащих соединений будут непременно следовать маршруту (1) → (2) → (3), а не содержащих кислород — маршруту (4) → (5) → (6). Известны примеры пересечений маршрутов, и возможны превращения одних интермедиатов в другие, как показано в уравнениях (27) — (29):



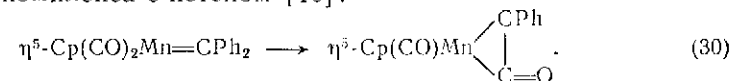
Коултон [5] описывает реакцию с двойным переносом водорода, завершающуюся образованием алкилиденного комплекса:



Ниже приводится пример обратимого превращения комплекса $\text{M}(\text{CHO})$ в соединение, содержащее метиленовую группу [21]:



Герман описывает внедрение CO в карбеновый комплекс с образованием комплекса с кетеном [46]:



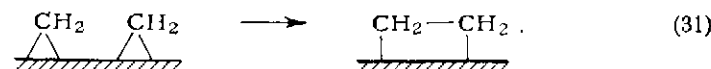
1.1.3. ОБРАЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ C_{1+} (ПРОДУКТОВ РОСТА)

В предыдущих разделах были рассмотрены различные интермедиаты, которые связаны с активацией молекулы CO (схема I.1). Очевидно, что и процесс, ведущий к веществам C_{1+} , складывается из серии стадий. Путем последовательного применения принципа взаимодействия интермедиатов можно получить разнообразные маршруты, ответственные за образование веществ C_{1+} . С целью упрощения изложения в данном разделе будут рассмотрены только три, чаще всего обсуждаемые:

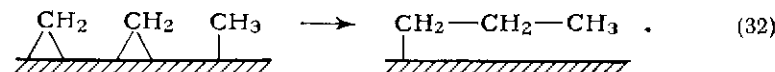
- 1) рост через образование связи $\text{M}-\text{C}-\text{C}$;
- 2) рост через образование связи $\text{M}-\text{O}-\text{C}$;
- 3) рост через альдегидные интермедиаты.

1.1.3.1. Реакции роста через интермедиаты со связями $\text{M}-\text{C}-\text{C}$

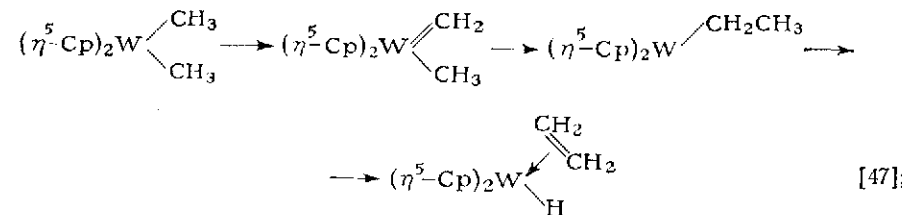
Следуя за представлениями об активации CO, иллюстрируемыми схемой I.1, можно представить себе много путей, ведущих к образованию продуктов, содержащих связи $\text{C}-\text{C}$. В рамках данного раздела будут рассмотрены только те механизмы, которые основаны на внедрении CO в связь $\text{M}-\text{C}$. Однако это отнюдь не исключает других маршрутов, например рост через карбены, которые, как считали, находятся на поверхности:

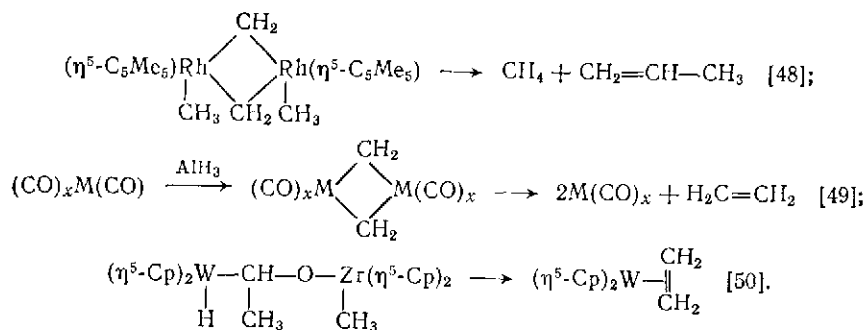


Иницирование может происходить под влиянием метильной группы:

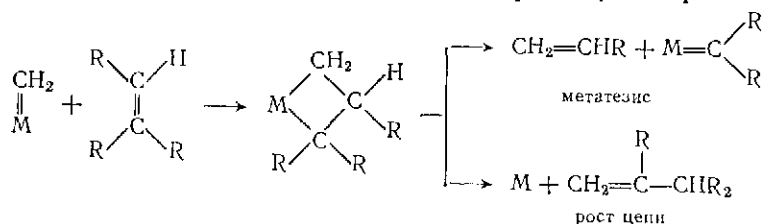


Соответствующие реакции, включающие карбеновые интермедиаты, обнаружены в металлоорганической химии; ниже приведены примеры, которые не требуют пояснений:



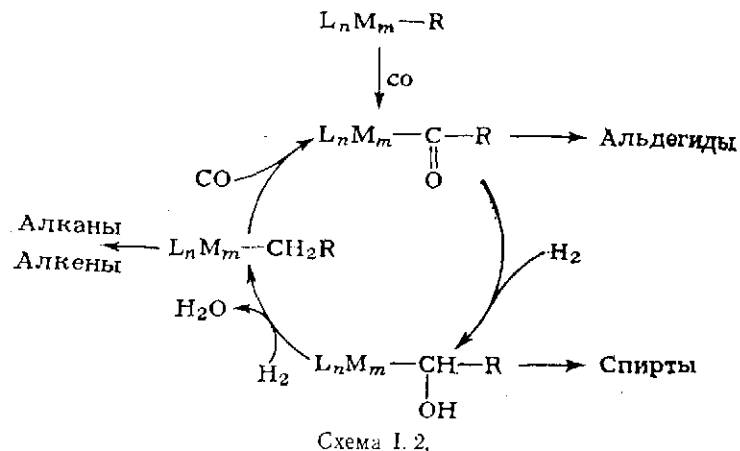


В работах, посвященных метатезису алкенов, твердо установлено, что карбеновые комплексы реагируют с алкенами, давая циклометаллобутановые интермедиаты. Можно легко предсказать, что рост цепи будет происходить через перенос β -водорода:



[Вывод о том, что метатезис алкенов представляет собой цепной процесс с карбеновыми комплексами в качестве носителей цепи, реакция которых с алкеном приводит к появлению наблюдаемого продукта реакции — нового алкена, впервые был сделан в работе Б. А. Долгопоска, К. Л. Маковецкого и Е. И. Тиняковой (см. Докл. АН СССР. — 1972; — Т. 202. — С. 871; см. также: Долгопоска Б. А. // Итоги науки и техники. Серия Кинетика и катализ. — Т. 13. — М.: ВИНТИ, 1984. — С. 70—146. — Примеч. ред.]

Механизмы внедрения СО. Внедрение СО как первый шаг восстановления СО является достаточно обоснованным предположением, поскольку эта стадия формально приводит к уменьшению

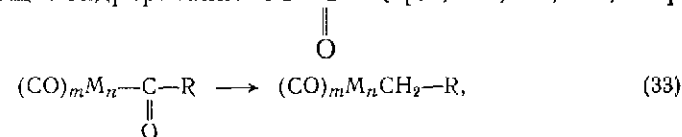


порядка связи в СО с трех до двух. Внедрение СО может происходить, главным образом, в связь sp -гибридизованный углерод — металл.

[Здесь и далее символом sp не вполне удачно обозначена sp^2 -гибридизация атома углерода. Не следует думать, что обсуждается роль гибридизации атома С в рассматриваемых реакциях гипотетических или реальных металлорганических соединений. Указание на гибридизацию, по-видимому, подчеркивает только то, что в реакции принимает участие монодентатно (η^1) координированный С-лиганд. — Примеч. ред.]

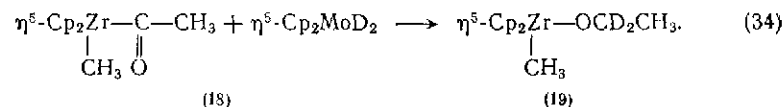
Часто обсуждаемый механизм, основанный на внедрении СО в sp -гибридизованные связи углерод — металл, приведен на схеме 1.2.

Внедрение СО в связь sp^3 -гибридизованный углерод — металл — одна из наиболее широко изучаемых реакций [51, 52]. Исследовалось и последующее гидрирование $\text{M}-\text{C}-\text{R}$ [19, 32, 34, 53, 54]:



где $n \geq 1$; $m = 3, 4, \dots$

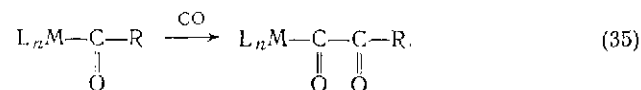
Интересное восстановление ацетильного комплекса описано Коултоном [50]. Ацетильный комплекс (18) не восстанавливается H_2 , но реагирует с Cr_2MoH_2 . Применяя Cr_2MoD_2 , удалось получить дейтерированный комплекс (19):



Известны также [102] μ -ацильные кластеры, например $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}(\text{OCR})]^-$ и $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-OCR})\text{H}]$.

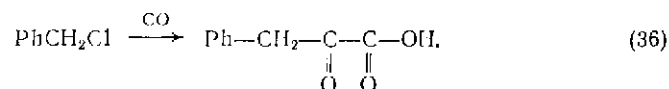
Очевидно, что образование продуктов роста можно представить актами внедрения СО и последующего гидрирования ацильного комплекса. Гипотетический цикл, показанный на схеме 1.2, имеет то достоинство, что для объяснения образования многих обнаруживаемых продуктов в нем используются лишь несколько известных общих реакций металлорганической химии. Однако трудно предположить, что следующие друг за другом стадии внедрения СО и гидрирования могут привести к продуктам роста с большой молекулярной массой углеводородной цепи. Примечательно, что продукты, содержащие более одной внедренной молекулы СО, никогда не наблюдались ни при гидроформилировании, ни при синтезе уксусной кислоты по способу фирмы Monsanto. Кажется несколько загадочным, что при близких условиях реакции дальнейший рост столь труден. Напрашивается вывод, что в моноядерных комплексах в ходе образования продуктов роста внедрение СО в связь sp -гибридизованный углерод — металл происходит лишь однократно.

Другим маршрутом реакции могло бы быть двойное внедрение CO с последующим гидрированием:

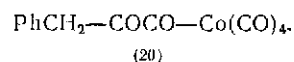


Этот путь еще менее вероятен. Кейси [55] показал, что внедрение CO в ацетильный комплекс и превращение его в соответствующее ацильное производное (где ацил — остаток пировиноградной кислоты) представляет собой крайне неблагоприятный процесс.

Примечательно, однако, в этой связи, что карбонилирование, включающее в себя внедрение двух молекул CO, известно [56]:



Двукратное внедрение CO с получением (20) известно также из работы Альпера [56]:



Потенциально внедрение CO в связь *sp*-гибридизованный углерод — металл может осуществляться в полиядерных комплексах, в которых можно ожидать больше возможностей для повышения как стабильности, так и реакционной способности [9, 57, 58, 59]. Различие в типах связей в $HOs_3(CO)_9(CNBu^t)COR$ и $HOs_3(CO)_{10}(COR)$ уже отмечалось [9].

Льюис [57] описывает кластер $HRu_3(CO)_{10}(COCH_3)$, динамические изменения которого наблюдали с помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C с изменением температуры. Фрагмент μ_2-COCH_3 можно рассматривать как мостиковый трехэлектронный донор, моделирующий μ_2 -карбеновый лиганд. Известны также [103] гетероядерные металлокомплексы, содержащие метоксиметилидиновую группу, например $[LuRu_3(\mu_2-COMe)(CO)_{10}PPH_3]$.

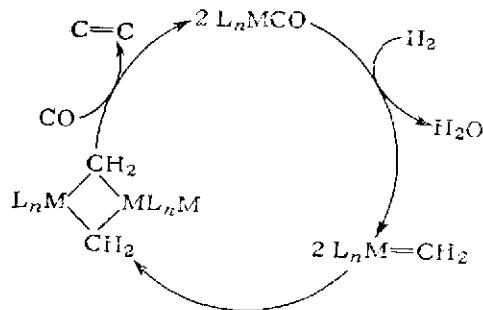
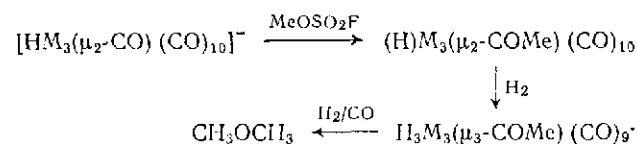


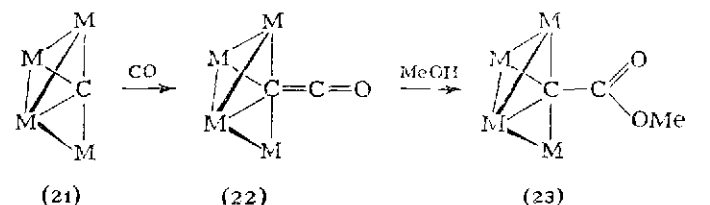
Схема 1.3

Кайстер [58] выделил несколько интермедиатов при гидрировании CO, которые демонстрируют применимость такого подхода:



Здесь M — Fe, Ru, Os.

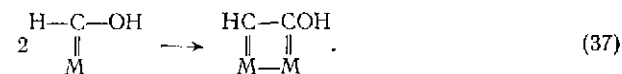
Бредли [59] сумел показать, что карбидный кластер (21) способен вступать в карбонилирование:



Здесь M — Fe(CO)₃.

Образуется карбометоксиметилидиновый кластер (23) $[Fe_4(CO)_{12}CCO_2Me]^-$ типа «бабочки», который при дальнейшем гидрировании дает метилацетат. Предполагается, что в качестве интермедиата образуется кстенсодержащий кластер (22), который реагирует далее с метанолом.

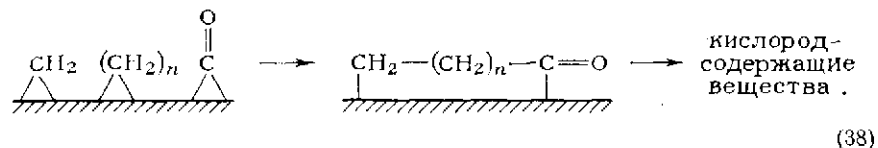
Для объяснения образования продуктов в процессе Фишера — Тропша Андерсон и Эммет предложили впервые конденсацию гидроксикарбеновых интермедиатов по уравнению



Позже это предположение об участии карбеновых интермедиатов в синтезе Фишера — Тропша неоднократно обсуждалось. Имеется, однако, лишь несколько примеров реакций с участием связей M=C, по которым внедряется CO [46, 52].

Интересный подход к проблеме восстановления CO предоставляют комплексы с мостиковыми группами $\mu-CH_2$. Они могут приводить к образованию углеводов, как это показано для случая этилена на схеме 1.3.

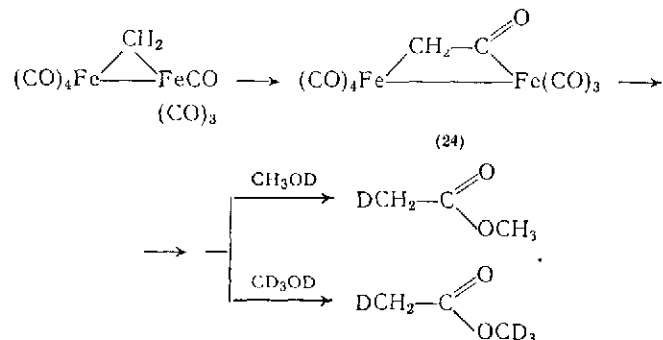
Мостиковые структуры $\mu-CH_2$ рассматривались с целью объяснения образования на поверхности кислородсодержащих продуктов роста как показано в уравнении



(38)

Убедительное подтверждение карбиднометиленовому механизму приводит Нетти [43]. При разложении диазметана на поверхности Ni, Pd, Fe, Co, Ru и Cu образуются только этил (этилен) и азот. Однако при реакции смеси H₂ с CH₂N₂ получены углеводороды в соответствии с распределением Шульца — Флори.

Удалось показать, что стехиометрические реакции Fe₂(μ-CH₂)(CO)₈ с метанолом и этанолом приводят с высоким выходом соответственно к метил- и этилацетатам [61]. При изотопных исследованиях с применением CH₃OD и CD₃OD обнаружены соответствующие дейтерийсодержащие продукты:

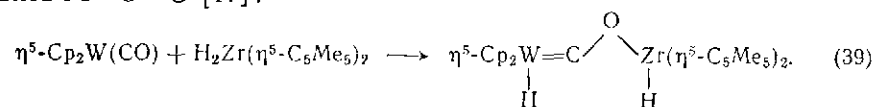


Предполагается, что интермедиатом является комплекс (24), однако он до сих пор не выделен.

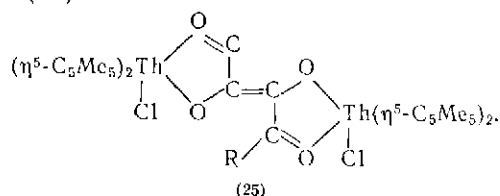
Диминг [62] сообщает, что реакция Os₃(CO)₁₀(MeCN)₂ с кетеном дает Os₃(CO)₁₁CH₂ как результат разрыва связи C=C в кетене, что не поддерживает гипотезу о существовании комплексов типа (24), но и не исключает ее.

1.1.3.2. Реакции роста через интермедиаты со связями M—O—C

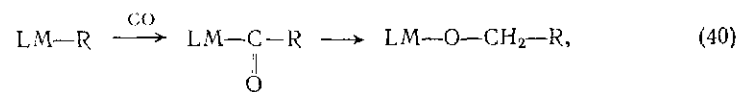
Как указывалось, активация CO может происходить и через связь M—O—C [17]:



Беркоу выделил также продукт димеризации CO (13) [8]. Маркс [53] сообщает об олигомеризации четырех молекул CO с образованием (25):

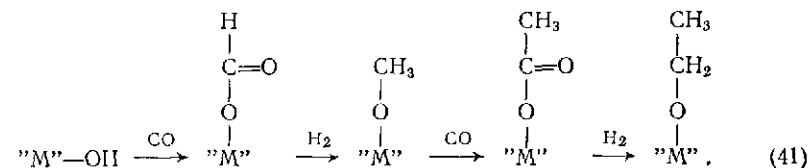


Известно также миграционное внедрение по уравнению (40)

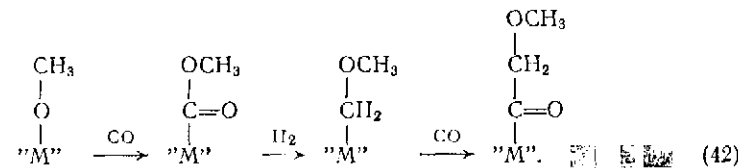


которое могло бы объяснить образование продуктов, содержащих атом кислорода в конце цепи [64]. Подобная изомеризация способна также объяснить факт прекращения дальнейшего роста.

Для поверхностных реакций Делюзарх [65] предлагает модель роста в соответствии с уравнением



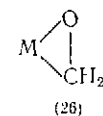
Установлено, что связь M—O достаточно трудно поддается восстановлению водородом. Рост может происходить и по уравнению



О, приведенных реакциях сообщалось в [66, 67], однако необходимо отметить, что эта модель роста недостаточно подтверждена модельными реакциями.

1.1.3.3. Образование альдегидов в качестве интермедиатов

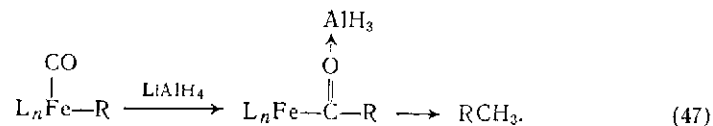
Как было отмечено во вводной части, формальдегид может давать комплексы с переходными металлами с образованием связи M—C как в (26):



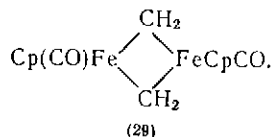
Фэй обсуждает возможность участия свободного формальдегида в качестве интермедиата при синтезе этиленгликоля [68].

Процесс образования формальдегида из синтез-газа термодинамически неблагоприятен. Хотя это ограничение препятствует образованию формальдегида как главного продукта реакции, оно не исключает его присутствия в количествах, существенных для кинетики процесса, — как участвующего в реакции интермедиата. Такой маршрут, легко объясняет образование кислородсодержащих продуктов (например, синтез гликолей).

Восстановление $\text{Cr}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ при действии LiAlH_4 идет по аналогичному маршруту [13, 54]. В тетрагидрофуране при комнатной температуре наблюдается быстрое образование CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , C_4H_8 и C_4H_{10} . При добавлении CO резко увеличивается выход этилена. При использовании ^{13}C было найдено, что ^{13}C входит в продукты реакции. Если ввести в реакцию $\text{CH}_3\text{FeCr}(\text{CO})_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{FeCr}(\text{CO})_2$ и $\text{CH}_3\text{COFeCr}(\text{CO})_2$, можно получить сведения о механизме внедрения CO в процессе роста углеводородной цепи. Был предложен следующий механизм реакции:

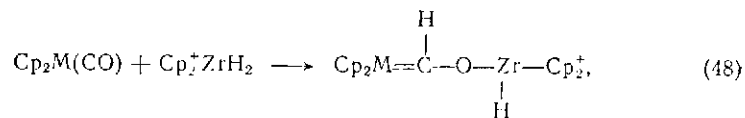


Для объяснения преобладающего образования этилена на ранних стадиях восстановления предполагается существование иного интермедиата (29)



Обработка $\text{Mg}[\text{CrFe}(\text{CO})_2]_2$ 30-кратным избытком HCl приводит к образованию углеводородов C_1 и C_2 . При использовании DCl преимущественно образуется CD_4 . Уонг [54] постулировал промежуточное образование комплекса $\text{Cr}(\text{CO})\text{Fe}=\text{CH}_2^+$.

Прекрасным вкладом в изучение проблем гидрирования CO является работа Беркоу, ссылка на которую уже приводилась в разделе 1.1. *транс*-Ендиолат (13) образуется из карбенового интермедиата путем димеризации, движущей силой которой является высокое сродство циркония к кислороду. Беркоу удалось также выделить ряд карбеновых комплексов способом, поясняемым уравнением

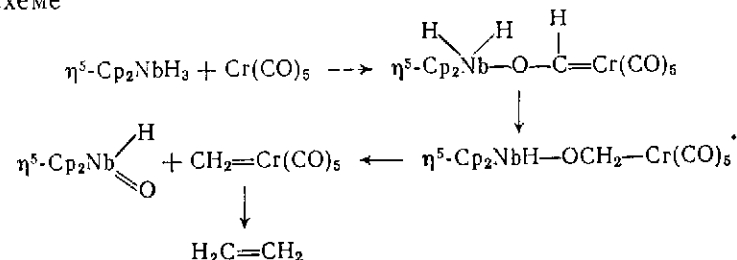


где $\text{Cr}^+ = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$.

Это доказывает гидридную природу L_nZrH_2 . Примечательно, что реакция с $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrH}_2$ идет быстро даже при -80°C . Интересно также, что взаимодействие $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrHOCH}_3$ — см. уравнение (2) — с HCl дает в стехиометрической реакции метанол [74], демонстрируя тем самым восстановление CO по этому маршруту.

Атаку нуклеофильного гидрида переходного металла на координированный CO наблюдали также Лабингер и Уонг, действовавшие на карбонилы $\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ru}$ и Co более слабым гидрирующим агентом Cr_2NbH_3 , чем гидриды металлов главной

группы или гидридные комплексы металлов IV группы [54]. Образовывалось небольшое количество углеводородов $\text{C}_1\text{—C}_3$. Вместе с тем, при реакции Cr_2NbH_3 с $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в присутствии H_2 , образовывался только этан. Наблюдаемой селективностью, как полагают, реакция обязана карбеновым интермедиатам — по следующей схеме



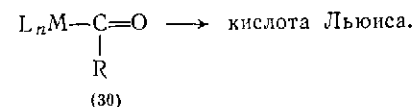
Образующийся этилен гидрируется в этан.

1.2.2. ПРЯМОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ CO ВОДОРОДОМ

В промышленном аспекте наиболее привлекательно восстановление CO водородом, и для его реализации были апробированы различные подходы. Коултон [5] сообщает, что гидрирование $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_3\text{Nb}(\text{CO})_7$ при 80°C дает небольшой выход CH_4 и C_2H_6 . При гидрировании $\text{Cr}_2\text{NbH}(\text{CO})$ образуются метан и этан [15], а при реакции $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ с H_2 обнаружен только метан [75]. При замене водорода на дейтерий получают CD_4 . Такое гидрирование сходно со стехиометрической реакцией, проведенной Беркоу с использованием циркониевых комплексов [17]. Движущей силой этих процессов удаления кислорода, возможно, является образование оксидов металлов.

Добавление кислоты Льюиса также способствует восстановлению CO водородом, благодаря взаимодействию M—CO с кислотой Льюиса. Мюттертиз описывает каталитическое гидрирование CO в расплаве $\text{NaCl} + \text{AlCl}_3$ с использованием $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ [76]. Продуктами реакции были линейные и разветвленные углеводороды $\text{C}_1\text{—C}_8$, числа оборотов катализатора были очень малы.

Такой же прием был применен с использованием $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ в среде, VBr_3 [77]. Кроме линейных и разветвленных углеводородов образовывались также алкилбромиды. При использовании VCl_3 получены только углеводороды. Механизм реакции не обсуждался. Удлинение цепи могло происходить путем внедрения CO в связь M—R и взаимодействия с кислотой Льюиса по типу (30):



Некоторое отношение к реакциям восстановления CO под влиянием кислот Льюиса имеет работа Оливэ, который описал реакцию

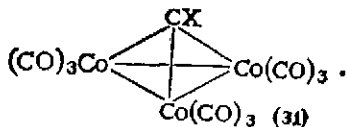
CO/H₂ с W(CO)₆/AlCl₃ в присутствии бензола [78]. Газовая фаза содержала небольшие количества углеводородов C₁ и C₂. В качестве основных продуктов обнаружены алкилбензолы, распределение которых подчиняется соотношению Шульца — Флори. Используя ¹³CO, Фольхардт [79] показал, что алкильные группы в алкилбензолах образуются не из CO/H₂, а происходят из бензола.

Бланшар [80] описывает образование углеводородов с распределением Шульца — Флори при конверсии CO/H₂ в присутствии катализатора, получаемого восстановлением ацетилацетоната кобальта(II) под действием AlEt₃. Можно предположить, что эта система гетерогенна.

Большой интерес для промышленности представляет прямое восстановление CO водородом с получением спиртов. Федер и Ратке [81] описывают образование метанола и метилформата из CO/H₂ при использовании в качестве катализатора HCo(CO)₄. Они считают, что реакция протекает с участием радикала —HCO.

[Пока нет доказательств участия свободных формильных радикалов в восстановлении CO в опытах Федера и Ратке. Вместе с тем имеющиеся данные позволяют объяснить (см. Моисеев И. И. // Журн. Вес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. — 1982. — Т. 27. — С. 226) все наблюдаемые явления изомеризацией карбонилгидрида кобальта HCo(CO)₄ в оксикарбиновый комплекс L(CO)₄Co≡COH и дальнейшими превращениями этого соединения с участием H₂ и метанола. Образование карбиновых комплексов вольфрама и осмия и их реакции, имеющие отношение к восстановлению оксида углерода исследованы в работах Kim H. P. et al. // Organometallics — 1984. — V. 3. — P. 1124; Roper W. P. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 1980. — V. 102. — P. 6570. — Примеч. ред.]

Фашинетти [82] постулирует в качестве интермедиата (31):

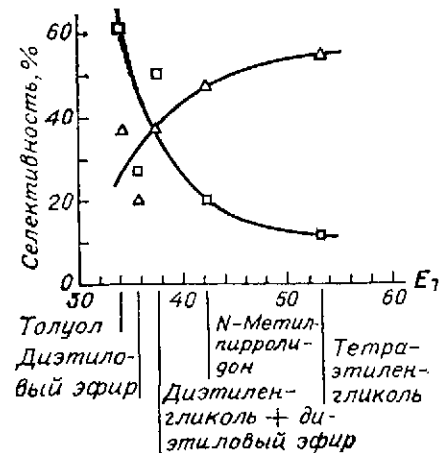


Здесь X — OH, OCH₃.

Действительно, в результате стехиометрической реакции метоксипроизводных (31) с CO/H₂ образуются 2-метоксипропанол, диметилэтиленгликоль и 2-метоксипропанол. Метанол и метилформат также очень селективно образуются при давлении выше 100 МПа в присутствии рутениевых комплексов [83, 84]. Для общей скорости превращения CO в метоксигруппы CH₃O — Брэдли приводит значение 8,5 · 10⁻³ моль CO на 1 г/моль Ru в секунду. При гидрировании CO под высоким давлением растворитель играет важную роль (рис. I.1).

Уилкинсон [86] также указывает на влияние растворителя при восстановлении CO водородом в присутствии карбониллов Fe, Ru, Os и Co. Самые хорошие результаты были получены в кислородсодержащих растворителях, таких как 2-метоксипропанол. Применив CO, обогащенный ¹³C, Паксон [87] сумел показать, что более 90% продуктов C₂, о которых сообщал Уилкинсон, образуется из растворителя.

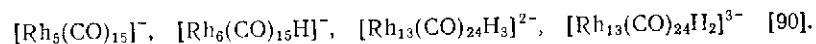
Рис. I.1. Зависимость селективности образования метанола (Δ) и метилформата (□) от природы растворителя. Катализатор Ru₃(CO)₁₂ [85].



Наиболее примечательно гомогенное восстановление CO при высоком давлении в работе фирмы Union Carbide, предпринятой с целью промышленного синтеза этиленгликоля [88]. Наиболее ранняя работа, использующая высокое давление, восходит к Грешему, который применял для гомогенного гидрирования CO соли кобальта.

В зависимости от используемого растворителя — H₂O или уксусная кислота — образуется спектр кислородсодержащих соединений [89]. Прут и Уолтер из Union Carbide нашли, что при использовании в качестве катализатора комплексов родия, резко возрастает селективность. В табл. I.1 приведены некоторые из использованных родиевых катализаторов и полученные при этом результаты.

Установлено, что в условиях реакции функции активных катализаторов выполняют родиевые кластеры:

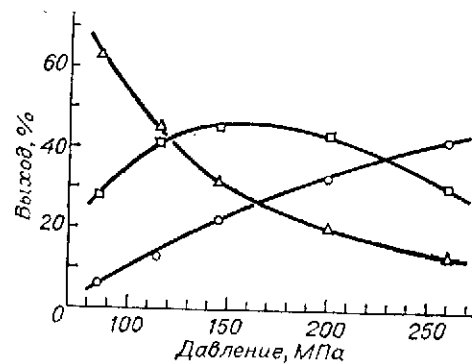


Высокая активность и селективность наблюдаются при наличии таких катионов, как Cs⁺ и (Ph₂P)₂N⁺ [88]. Возможно влияние полярности растворителя и добавляемого lyonсовского основания.

Таблица I.1

Патентные данные фирмы Union Carbide

Катализатор	Растворитель	Температура, °C	Давление, МПа	Селективность превращения, CO, %		Съем C ₂ H ₆ O ₂ , моль л·ч
				в C ₂ H ₆ O ₂	в CH ₃ OH	
Rh(CO) ₂ асас	Тетрагидрофуран	230	280—340	49	—	0,54
То же + 2-гидрокси-пиридин	Тетраглим	220	120—140	59	26	0,94
То же + 2-гидрокси-пиридин + соль Cs	»	220	60	69	31	0,31
То же + триэтилопропаналь + борат аммония	Сульфолан + тетраглим (50 : 50)	240	100	79	21	2,1
Cs ₂ [Rh ₆ (CO) ₁₅ C]	Сульфолан	260	60	71	29	7,2

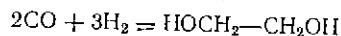


С технической точки зрения, синтез этиленгликоля, катализируемый родием, имеет ряд недостатков, и в первую очередь необходимо отметить высокое давление, необходимое для достижения приемлемых активности и селективности.

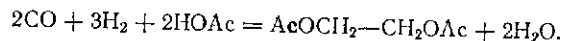
Используется весьма дорогой металл — родий. Рециркуляция катализатора и необходимость избежать потерь родия создают дополнительные трудности. Больших затрат требует очистка этиленгликоля.

Известны различные попытки использовать менее дорогой металл или более низкое давление: Домбек из Union Carbide описывает [91, 92] опыты с $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ в среде уксусной кислоты при давлении 10 МПа. Кроме метилацетата и метанола образовывался в небольших количествах этиленгликольдиацетат [91].

[В опытах Домбека [91] вместо гликолей



получали ацетаты гликолей



Вторая реакция термодинамически выгоднее первой. Возможно, этот фактор способен влиять и на кинетику, если ацетат-ионы принимают участие в стадиях восстановления оксида углерода, облегчая этот процесс. В итоге условия превращения синтез-газ в диацетат гликоля могут быть мягче, чем гидрирование СО в этиленгликоль. — Примеч. ред.]

Добавление иода повышает активность и селективность [92]. При давлении 50—100 МПа наблюдаются скорости, сопоставимые с родиевыми системами.

Рутениевые катализаторы использовали также Уильямсон и Кобылински из Gulf Research and Development Corp. [93] и Делюзарх [94]. Их сообщение о получении этиленгликоля нами не подтвердилось [85], однако Делюзарх недавно скорректировал свои данные [95]. Книфтон [96] также использовал рутениевые комплексы в качестве катализаторов в сочетании с большим количеством промотирующих веществ катионного характера, в частности с четвертичным фосфонием и солями щелочных металлов, например гептилтрифенилфосфонием и ацетатом цезия. С небольшим выходом образуются вицинальные эфиры гликолей. Используя $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в неполярных растворителях, таких как толуол, мы получали в качестве основных продуктов метилформат, метанол и этиленгликоль в различных соотношениях в зависимости от давления (рис. 1.2).

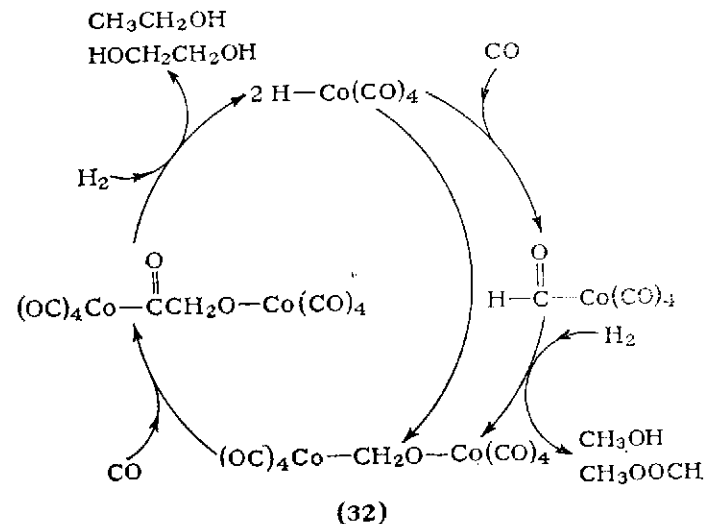
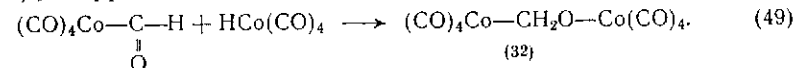


Схема I. 4.

Схема I.4 иллюстрирует предложенный нами на основе анализа основных образующихся продуктов механизм реакции.

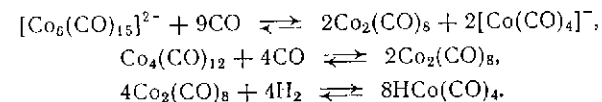
Ключевым интермедиатом является двухядерный комплекс (32), который имеет некоторое сходство с промежуточным комплексом, как полагают, ответственным за образование побочных продуктов, а именно, эфиров муравьиной кислоты, при гидроформилировании [97].

Комплекс (32) может легко получаться при действии кислоты $\text{HCo}(\text{CO})_4$ по уравнению

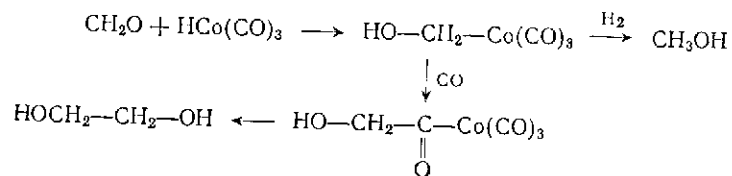


Кинг [100] также считает, что присутствие $\text{HCo}(\text{CO})_4$ существенно для того, чтобы протекало восстановление.

Из комплекса (32) могут легко образовываться этанол и этиленгликоль. Предложенный механизм основан на моноядерных и биядерных интермедиатах и отличается от кластерного механизма, постулированного Прутом [88]. Для подтверждения или опровержения кластерной теории было проведено гидрирование СО с использованием кобальтовых кластеров $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ и $[\text{Co}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$. Реакционную смесь анализировали с помощью ИК-спектров и жидкофазной хроматографии. Единственным соединением, которое обнаруживалось в конце реакции, был $\text{HCo}(\text{CO})_4$. Поэтому мы предполагаем, что кобальтовые кластеры претерпели распад согласно уравнениям



Бимолекулярный подход представляет собой альтернативу гипотезе металлических кластеров как основы гидрирования СО. Еще одна гипотеза была предложена Фэем [68], который рассматривает образование формальдегида



как ключевую стадию.

Можно предположить, что высокое давление, при котором проводился процесс, было необходимо, чтобы исключить разрушение карбониллов кобальта при применявшихся в опытах температурах [98].

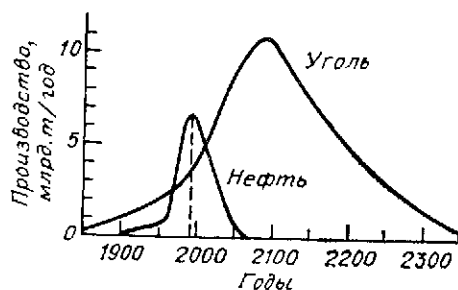
Глава II

СИНТЕЗ ФИШЕРА — ТРОПША

II.1. ВВЕДЕНИЕ

Быстрое и значительное повышение цен на нефть вызвало интенсивный поиск иных источников получения жидкого топлива и сырья для химической промышленности. Ввиду ограниченности запасов добыча нефти, как предсказывают, достигнет наибольшего уровня не позже 2000 года и затем начнет уменьшаться (рис. II.1). По оценкам, ресурсы угля в десять раз превышают ресурсы нефти. Таким образом, в перспективе добыча угля превзойдет добычу нефти и процессы синтеза углеводородов станут базироваться на угле. Экономичность этих процессов зависит от соотношения цен на нефть и уголь, и точную дату их технической реализации сегодня предсказать трудно.

Из всех возможных способов превращения угля в жидкие углеводороды в настоящее время в промышленном масштабе осуществ-



лен только синтез Фишера — Тропша. На установке фирмы Sasol (ЮАР) производится около 2 млн. т/год жидких углеводородов, и планируется дальнейшее увеличение ее мощности.

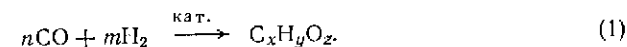
Рис. II.1. Оценка перспективной добычи нефти и угля (в угольном эквиваленте 28 700 кДж/кг) [1, 9].

[Установочная мощность функционирующих сейчас производств Sasol I, II и III превышает 4 млн. т/год — Примеч. ред.]

Вследствие нынешнего положения в Южной Африке добыча угля там обходится чрезвычайно дешево, и по сообщениям 1980 г. стоимость продуктов составляет 25 долларов за баррель (примерно 160 долларов за 1 м³). Это, по-видимому, делает процесс экономически выгодным [2].

В странах, где стоимость угля высока, предпочтительным представляется синтез из угля ценных химических продуктов, нежели жидкого топлива. Поэтому настойчиво ведутся исследования реакции Фишера — Тропша с целью управления ее селективностью и повышения выхода таких ценных для дальнейших химических синтезов продуктов, как алкены, спирты или полиметилены [3—14].

Синтез Фишера — Тропша можно рассматривать как восстановительную олигомеризацию оксида углерода на гетерогенном катализаторе:



Конечными продуктами реакции являются алканы, алкены и кислородсодержащие соединения — спирты, альдегиды, кетоны, кислоты и эфиры. Как и обычно при олигомеризации, следует ожидать более или менее сложной смеси продуктов, а не селективного образования индивидуальных веществ. Найдено, что распределение продуктов по молекулярной массе хорошо описывается простыми уравнениями, первоначально выведенными для полимеризационных процессов и учитывающими вероятности роста и обрыва цепи.

Среди используемых металлических катализаторов — железо, кобальт, никель и рутений, и в зависимости от условий реакции и выбранного катализатора набор продуктов варьируется.

Как показано на рис. II.2, метан образуется на никелевом и рутениевом катализаторах, преимущественно при низких давлениях (от атмосферного до 1 МПа) и повышенных температурах. Алканы и алкены (парафины и олефины) образуются на никелевом и кобальтовом катализаторах при умеренных температурах ($\leq 200^\circ\text{C}$) и давлениях 0,1—1 МПа. На железных катализаторах олефины, парафины и небольшие количества спиртов образуются при средних давлениях (1—10 МПа) и температурах 210—340 $^\circ\text{C}$. Рутениевый катализатор при повышенных давлениях (15—100 МПа) и низких температурах (100—180 $^\circ\text{C}$) дает полиметилен с молекулярной массой до 1 000 000. Этот полимер близок по свойствам к полиэтилену низкого давления, типа получаемого в процессе Циглера.

К процессам Фишера — Тропша обычно не относят синтез метанола на оксидных хромоцинковых катализаторах (см. главу III) и синтез высших спиртов при высоких температурах и давлениях на подщелоченных катализаторах синтеза метанола или ториевых контактах (синтез изобутилового масла). Эти реакции, как и реакции метанирования, здесь не рассматриваются.

После короткого исторического обзора развития процесса Фишера — Тропша мы приведем основные характеристики этой реак-

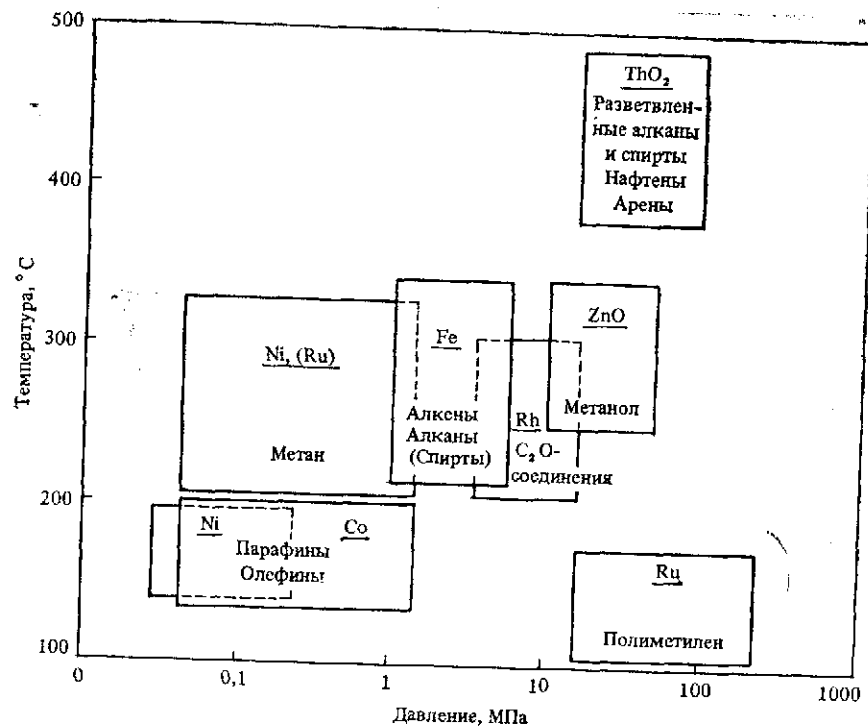


Рис. 11.2. Катализаторы и условия гетерогенно-каталитической конверсии синтез-газа.

ции, особое внимание будет уделено возможности управлять селективностью превращения в те или иные продукты. В заключение будут рассмотрены различные известные к настоящему времени предположения о механизме реакции в связи с последними исследованиями каталитической поверхности и стехиометрическими модельными реакциями, осуществленными с комплексами переходных металлов.

11.2. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ГЕТЕРОГЕННОГО ГИДРИРОВАНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА

Первое сообщение о гетерогенном гидрировании CO на никелевых катализаторах с получением метана было сделано в 1902 г. Сабатье и Сендеренсом [16]. Реакцию вели при нормальном давлении и температуре 200—300 °C.

[Вскоре после работы Сабатье и Сендеренса, в 1908 г. Е. И. Орлов в ходе поисков подтверждения гипотезы А. М. Бутлерова о существовании свободных метиленовых радикалов осуществил синтез этилена гидрированием оксида углерода над палладий-никелевым катализатором при 95—100 °C и атмосферном давлении. — *Примеч. ред.*]

Возможность синтеза жидких углеводородов была впервые опубликована в патентах фирмы BASF в 1913 г. Активированные щелочью кобальтосмиевые катализаторы применяли при 10 МПа и температурах, превышающих 300 °C. Среди получаемых продуктов были алканы, алкены и кислородсодержащие вещества [17]. Продолжение этих исследований привело к синтезу метанола. Первая промышленная установка была пущена в 1923 г.

Классические эксперименты Ф. Фишера и Г. Тропша датируются 1922 годом, когда в результате гидрирования CO на подщелоченных железных катализаторах при высоких давлениях (15 МПа) и температурах (400—450 °C) были получены кислородсодержащие продукты (процесс Synthol) [18].

Введение железозинковых катализаторов привело в 1925 г. к синтезу из CO/H₂ жидких и твердых углеводородов при низком давлении [19, 20]. Однако выяснилось, что эти катализаторы быстро теряют активность, и поэтому дальнейшие исследования были сконцентрированы на никелевом и кобальтовом катализаторах. Они привели к созданию типового, основанного на кобальте, катализатора для синтеза, главным образом, насыщенных углеводородов при обычном давлении и температуре не выше 200 °C. В 1936 г. были введены в действие первые четыре промышленные установки. До 1945 г. процесс Фишера—Тропша осуществлялся на девяти установках в Германии, на одной — во Франции, и на пяти — на Дальнем Востоке (в том числе четыре — в Японии). Общая мощность установок достигала в 1943 г. примерно одного миллиона тонн углеводородов. Применявшиеся катализаторы содержали Co (100 частей), ThO₂ (5 частей), MgO (8 частей) и кизельгур (200 частей) и были приготовлены путем осаждения нитратов. Эти катализаторы использовали в реакторах с неподвижным слоем при нормальном или среднем давлении (до 1 МПа) для получения в основном насыщенных неразветвленных углеводородов. Образующийся продукт состоял из 46 % бензина, 23 % дизельного топлива, 3 % машинного масла и 28 % высших (твердых) парафинов [3, 15].

После второй мировой войны большинство этих установок было демонтировано, а те, что вновь заработали, были вскоре остановлены по экономическим причинам.

Наряду с кобальтовыми катализаторами продолжались дальнейшие исследования железных, и в 1936 г. Пихлер наблюдал существенное удлинение срока службы катализатора, если реакцию проводили при повышенных давлениях — до 1,5 МПа [19]. В различных лабораториях Германии продолжалось совершенствование железных катализаторов, завершившееся в 1943 г. в Шварцхайде сравнительным испытанием. Хотя достоинства этих железных катализаторов были очевидны — большая активность, меньшая стоимость, большая стабильность и большая гибкость в выборе условий реакции и состава продуктов, — тем не менее, их не использовали в промышленных установках [21].

После войны фирма ARGE (Arbeitsgemeinschaft Ruhrchemie und Lurgi) разработала многотоннажный процесс с неподвижным

катализатором. Использовался осажденный железный катализатор, состоящий из Fe (100 частей), SiO₂ (25 частей), K₂O (5 частей) и Si (5 частей). Типичный состав получавшегося продукта: 32 % бензина, 21 % дизельного топлива и 47 % высших парафинов (воск) [3].

В Соединенных Штатах несколько компаний работало над железными катализаторами, используя псевдооживленный слой, который уже проявил себя в процессах каталитического крекинга в нефтеперерабатывающей промышленности [15]. В результате возник процесс фирмы Kellog с движущимся слоем, дававший до 70% бензина.

Процессы фирм ARGE и Kellog были осуществлены в 1955 г. на предприятии Sasol в Южной Африке с мощностью 240 000 т углеводов в год.

В то время как процесс с неподвижным слоем показывал высокую надежность с самого начала, процесс фирмы Kellog должен был претерпеть многочисленные видоизменения. Основные трудности, с которыми пришлось столкнуться, были связаны с флюидизацией катализатора. Это привело в конце концов к разработке процесса Sasol/Synthol, который теперь является высоко надежным крупномасштабным промышленным производством [15].

С тех пор была введена в действие установка Sasol II (1980 г.) с движущимся слоем катализатора мощностью примерно 2 млн. т/год и разрабатывается установка Sasol III такой же мощности, с плановым сроком пуска 1982 г. К этому времени примерно 40 % моторных топлив, потребляемых в Южной Африке, будет производиться через синтез Фишера — Тропша [2, 12].

II.3. ТЕХНИЧЕСКОЕ ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ СИНТЕЗА ФИШЕРА — ТРОПША

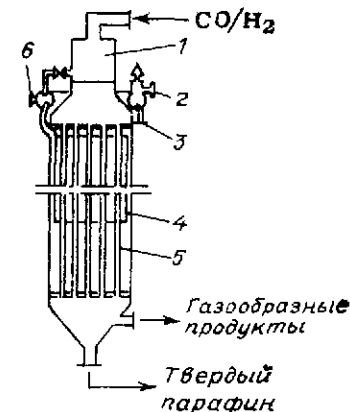
II.3.1. ТИПЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ РЕАКТОРОВ

Революционная работа Фишера и Тропша была осуществлена с использованием реактора с неподвижным слоем катализатора. Тот реактор представлял собой простую стеклянную трубку с внутренним диаметром 5 мм. Однако для больших реакторов возникает серьезная проблема эффективного отвода тепла экзотермической реакции. Для технической реализации этого процесса были разработаны три типа реакторов [3, 15]: с фиксированным (неподвижным) слоем; с флюидизированным (псевдооживленным) или движущимся флюидизированным (пневмотранспортным) слоем; с суспендированным слоем.

Реакторы с неподвижным слоем пригодны для низкотемпературных процессов, но вследствие плохой теплопередачи в слое, проблема управления температурой в них решается лишь отчасти, причем ценой организации большого рецикла газа. Для регенерации катализатора процесс необходимо прерывать.

Рис. II.3. Реактор с неподвижным слоем катализатора для многотоннажного процесса ARGE [3, 15]:

1 — паровой подогреватель; 2 — штуцер для выхода пара; 3 — штуцер для подпитки водой; 4 — внутренний кожух; 5 — трубный пучок; 6 — коллектор пара.



Этот тип реактора использовался в Германии до 1945 г. для процессов с кобальтовым катализатором при атмосферном или средней величины давлениях, однако затем была разработана более совершенная конструкция этого реактора для промышленного многотоннажного процесса фирмы ARGE с железным катализатором (рис. II.3). Катализатор помещен в трубки с внутренним диаметром 50 мм и длиной 12 м. В каждом реакторе около 2050 таких трубок, погруженных в кипящую воду. Температуру контролируют путем изменения давления в системе охлаждения. Типичная объемная скорость по исходному сырью составляет 500 ч⁻¹, что обеспечивает турбулентный режим течения и, как следствие, высокую скорость теплообмена. Дополнительные данные приведены в табл. II.1.

Недавние исследования показали, что при увеличении диаметра трубок с неподвижным катализатором реактор быстрее забивается углеродистыми отложениями или воскообразными продуктами. Забивка обнаруживалась также при высокой температуре или при низкой подаче синтез-газа; ее связывают с локальной неоднородностью температуры в слое катализатора [22]. Для предсказания

Таблица II.1
Состав продуктов в промышленных процессах с железными катализаторами, осуществляемых на предприятии Sasol [4]

Параметры процесса	ARGE		Kellog — Synthol			
	Температура, °C	Давление, МПа	Отношение H ₂ : CO (мольное)	Температура, °C	Давление, МПа	Отношение H ₂ : CO (мольное)
Температура, °C	220—240	2,6	1,7 : 1	320—330	2,2	3 : 1
Распределение продуктов (массовое), %	Всего	Алкены	Всего	Алкены		
C ₁	7,8	—	13,1	—		
C ₂	3,2	23	10,2	43		
C ₃	6,1	64	16,2	79		
C ₄	4,9	51	13,2	76		
C ₅ —C ₁₁	24,8	50	33,4	70		
C ₁₂ —C ₂₀	14,7	40	5,1	60		
C ₂₀ +	36,2	15	—	—		
Кислородсодержащие продукты	2,3	—	8,8	—		

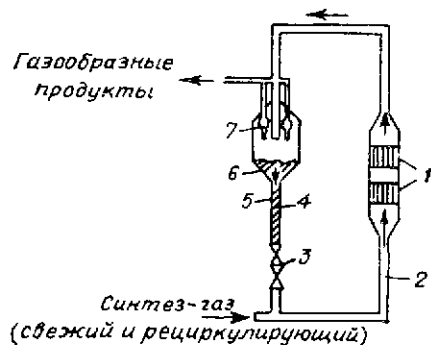


Рис. II.4. Реактор с циркулирующим псевдооживленным слоем для процесса Kellogg — Synthol [3, 15]:

1 — теплообменник; 2 — смесь газа и катализатора; 3 — золотник; 4 — катализатор; 5 — стояк; 6 — устройство для осаждения катализатора; 7 — циклоны.

распределения продуктов, получаемых на пилотных установках, использовали кинетические данные, полученные на лабораторных циркуляционных реакторах; расчетные результаты оказались в хорошем согласии с экспериментальными [23]

В реакторах с псевдооживленным или пневмотранспортным слоем частицы катализатора находятся в потоке синтез-газа в подвижном состоянии, и вследствие высокой скорости теплообмена в этих реакторах достигается хороший контроль температуры. Катализатор можно непрерывно регенерировать путем его вывода и подпитки. Для предотвращения образования тяжелых остатков требуется высокая температура реакции; кроме того, необходима высокая физическая прочность катализатора.

Реактор с пневмотранспортным флюидизированным слоем эксплуатируется в процессе Kellogg — Synthol. Упрощенная схема его потоков показана на рис. II.4.

На установке Sasol I общая высота реакторов 46 м, а их внутренний диаметр 230 см. Свежий и рециркулирующий синтез-газ подается в нижнюю часть реактора при давлении 2,2 МПа. Мелкозернистый горячий катализатор вытекает из стояка через золотник и попадает в газовый поток. Псевдооживленная газокатализаторная смесь проходит через реакционную зону, где две батареи теплообменников отводят 30—40 % тепла реакции. Смесь достигает на выходе из реакционной зоны температуры 320—360 °С и затем транспортируется в улавливающее устройство для отделения катализатора. Продуктовый газ покидает реактор через циклоны, а катализатор собирается в стояке.

Процесс со стационарным флюидизированным слоем был осуществлен фирмами Hydrocarbon Research Inc. и Standard Oil в Браунсвилле (США) между 1950 и 1957 г. Проектная мощность установки составляла 360 тыс. т/год [15, 24]. Предприятие было остановлено по экономическим соображениям, однако большие допускаемые нагрузки по синтез-газу, высокая конверсия и хороший контроль за температурой, который обеспечивался помещением внутри кипящего слоя теплообменником, возобновили интерес к этому процессу.

В реакторах с суспензированным слоем синтез-газ барботирует через суспензию измельченного катализатора (<50 мкм); регулирование температуры процесса обеспечивается с помощью внутренних или наружных теплообменников. Обычно в качестве жидкой

среды используют высококипящие продукты, нелетучие при температуре реакции. Ввиду того, что в данном случае отложения углерода на поверхности катализатора не изменяют его активности, процесс может быть использован при более высоких температурах, чем процессы с неподвижным слоем.

По сравнению с катализатором, находящимся в псевдооживленном состоянии, суспензированный катализатор открывает возможность снижения температуры и повышения выхода твердых алканов. Таким образом, реактор с суспензированным катализатором имеет преимущества в отношении гибкости рабочих условий процесса и состава получаемого продукта [25]. Вместе с тем, активность суспензированного катализатора меньше, что объясняется пониженной скоростью переноса реагентов из газовой фазы к активным центрам катализатора, находящегося в жидкой фазе [26]. Такое объяснение было подвергнуто сомнению Деквером и Ралеком [27—29], которые нашли, что ограничения со стороны массопереноса меньше, чем со стороны химической реакции.

В 1953 г. в Райнпроеисене была пущена опытная установка с объемом реактора 10 м³, при давлении 1,2 МПа и объемной скорости подачи сырья 270 ч⁻¹ [1, 25]. Меньшие по величине опытные установки были построены в Англии [30], США [31] и недавно в ФРГ [32].

Сравнительные испытания трех типов реакторов, проведенные Драем (Sasol), показали, что для получения твердых парафинов более всего пригоден реактор с неподвижным катализатором, а реактор с псевдооживленным катализатором — для получения более легких углеводородов [15]. Такой же вывод можно сделать из сравнения двух промысленных процессов на установке Sasol I. Как видно из табл. II.1, различия в распределении продуктов по молекулярной массе в этих процессах соответствуют различным условиям реакции [4]. Процесс ARGE, осуществляемый при 220—240 °С, дает в основном более тяжелые продукты (>50 % C₁₂) с малым содержанием алкенов. В процессе Kellogg — Synthol с температурой реакции 320—330 °С получают преимущественно более легкие углеводороды (≈95 % C₁—C₁₁) с высоким содержанием алкенов.

II.3.2. ОБЩАЯ СТРУКТУРА ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Промышленное производство, использующее синтез Фишера — Троппа, включает в себя различные технологические процессы, которые в сжатом виде можно рассмотреть на примере промышленной установки Sasol I [15, 33]. Упрощенная схема потоков приведена на рис. II.5.

Уголь, кислород и водяной пар подают на установку газификации типа Lurgi. После охлаждения из нее выводят сырой газ, воду, аммиак и смолы; газ далее очищают на установке Lurgi Rectisol. Молярный состав продуктового газа: 85 % CO/H₂, 1 % Ar + N₂ и 13 % CH₄.

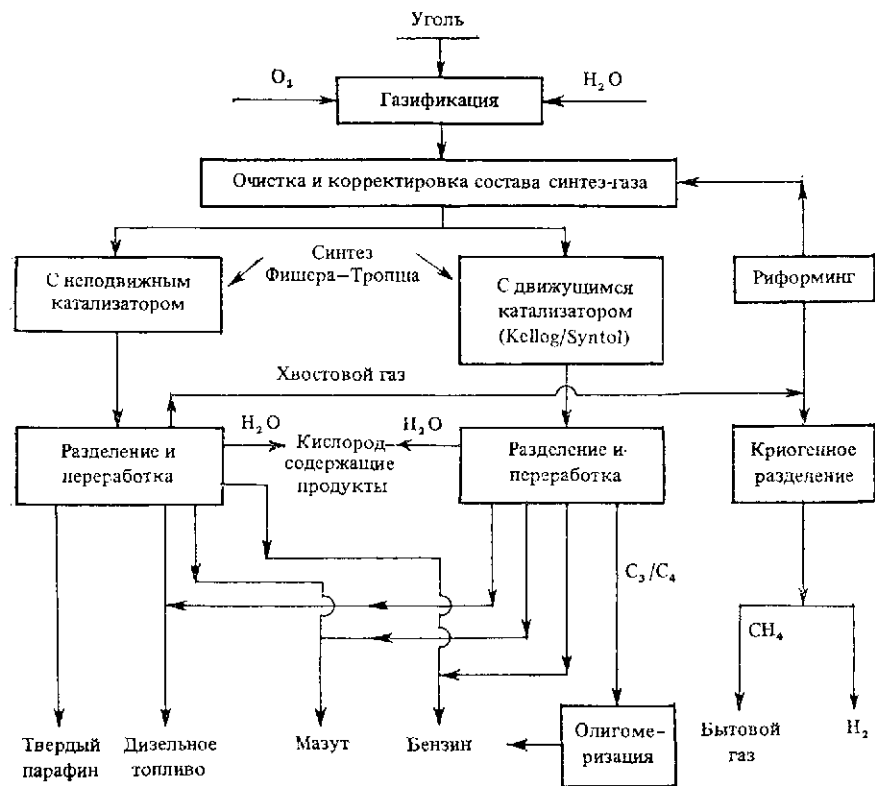


Рис. 11.5. Упрощенная схема потоков установки Sasol I — пример промышленного использования процесса Фишера — Тропша [15].

Очищенный газ подают в реакторы (типа Synthol и с неподвижным слоем). Продукты, вышедшие из реакторов, охлаждают и разделяют на водную фазу, органическую фазу и хвостовой газ. Алкены $C_3 + C_4$ выделяют из хвостового газа в абсорбционной колонне органическим поглотителем и затем подвергают олигомеризации на кислотном катализаторе, получая бензин. Оставшийся хвостовой газ может быть обработан в криогенной установке с целью получения метана и водорода, которые используют как топливо или сырье для синтеза аммиака. Остаток подвергают риформингу с водяным паром над никелевым катализатором для получения CO и H_2 .

Органическую фазу промывают водой для извлечения кислородсодержащих продуктов, и водный экстракт, а также водную фазу продуктов реакции перерабатывают с целью получения кислородсодержащих продуктов.

Богатое алкенами синтоловое легкое масло ($C_5 - C_{12}$) подвергают изомеризации над кислотными катализаторами для повышения октанового числа бензина.

Углеводородные продукты, получаемые в реакторе с неподвижным катализатором, подвергают перегонке для извлечения бензина и дизельного топлива. Остаток разгоняют под вакуумом для получения «среднего воска» ($320 - 500^\circ C$) и «тяжелого воска» ($> 500^\circ C$). Оба продукта подвергают гидроочистке на никелевых катализаторах для удаления алкенов и кислородсодержащих продуктов.

Установка Sasol II использует только реакторы типа Synthol, и схема переработки углеводородных продуктов в ней несколько иная. Она включает в себя каталитический риформинг на катализаторе Pt/Al_2O_3 , гидроформинг, изомеризацию и селективную гидродепарафинизацию. Из алкенов используется как таковой только этилен, а алкены C_{3+} подвергают олигомеризации в бензин и дизельное топливо. Соотношение бензин : дизельное топливо может изменяться в широких пределах — от 10 : 1 до 1 : 10 [15, 33]. Ввиду высокого коэффициента полезного действия дизельных двигателей, предсказывается постоянное увеличение спроса на дизельное топливо [34].

11.4. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИИ ФИШЕРА — ТРОПША

Высокая стоимость угля в ФРГ, так же как и в большинстве других стран, исключает, по крайней мере в ближайшем будущем, экономическую целесообразность синтеза бензина или других жидких топлив по реакции Фишера — Тропша. В то же время для синтеза некоторых отдельных весьма ценных для химической промышленности соединений этот процесс может оказаться предпочтительным. В этом отношении представляют интерес алкены $C_2 - C_4$, линейные спирты, линейные 1- или 2-алкены со средней или длинной цепью, твердый парафин и полиметилен. Поэтому во многих промышленных и академических лабораториях синтез Фишера — Тропша постоянно исследуют с целью увеличения селективности образования указанных продуктов.

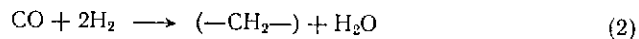
Применение последних достижений аналитической техники для исследования поверхности катализаторов обогатило наши представления об основных процессах, протекающих на катализаторах Фишера — Тропша. Знание этих основополагающих закономерностей существенно для дальнейшего улучшения данного процесса.

11.4.1. СТЕХИОМЕТРИЯ

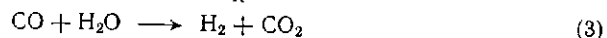
Гидрирование оксида углерода можно представить системой частных уравнений. Это отражает существование комплекса параллельных и последовательных реакций, относительная скорость которых зависит от катализатора и условий процесса.

Кёльбель с сотрудниками [3] вычислили энтальпии образования углеводородов из CO и H_2 при $227^\circ C$, главным образом на

базе уравнений

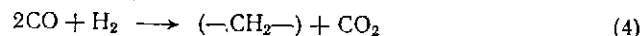


$$\Delta H_R (227^\circ\text{C}) = -165 \text{ кДж};$$



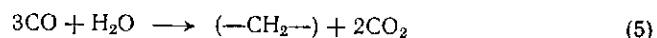
$$\Delta H_R (227^\circ\text{C}) = -39,8 \text{ кДж.}$$

Уравнение (2) передает собственно образование углеводородов в синтезе Фишера — Тропша, катализируемое лучше всего кобальтовыми катализаторами, а уравнение (3) представляет конверсию газовой смеси, ускоряемую железными катализаторами. Образование группы $-\text{CH}_2-$ может происходить через стадию конверсии реакционной воды из $\text{CO}/\text{H}_2 = 2:1$:



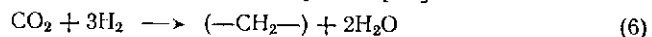
$$\Delta H_R (227^\circ\text{C}) = -204,7 \text{ кДж}$$

или из $\text{CO}/\text{H}_2\text{O} = 3:1$



$$\Delta H_R (227^\circ\text{C}) = -244,5 \text{ кДж.}$$

в то время как «истинный» Фишер — Тропш требует отношения $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$. Образование углеводородов может происходить также из CO_2 над железными катализаторами [35]:



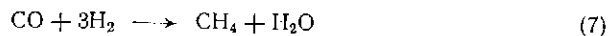
$$\Delta H_R (227^\circ\text{C}) = -125,2 \text{ кДж.}$$

Максимальный выход алкенов $(\text{CH}_2)_n$ из 1 м^3 синтез-газа, взятого при нормальных условиях, при его полном превращении составляет 208,5 г.

Главной побочной реакцией является образование метана, которое требует отношения $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:3$ (или $1:1$, если происходит конверсия водяного газа). Кроме того, необходимо учитывать и диспропорционирование CO по реакции Будуара.

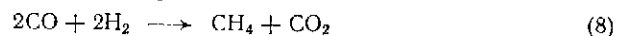
[Реакцией Будуара (равновесие Будуара) называют диспропорционирование двух молекул оксида углерода с образованием диоксида углерода и углерода — см. уравнение реакции (10). С ростом температуры равновесие этой реакции сдвигается в сторону повышения концентрации оксида углерода. Названа в честь профессора общей химии Октава Будуара (1872—1923). — Примеч. ред.]

Нежелательное образование метана



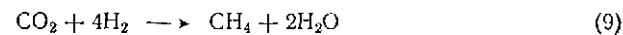
$$\Delta H_R (227^\circ\text{C}) = -214,8 \text{ кДж}$$

особенно заметно при высоких температурах на никелевом и кобальтовом катализаторах. На железных катализаторах вода, образовавшаяся в первичной реакции, реагирует с CO , давая CO_2 и H_2 , что приводит к результирующей реакции



$$\Delta H_R (227^\circ\text{C}) = -254,1 \text{ кДж.}$$

Выше 300°C CO_2 гидрируется согласно уравнению



$$\Delta H_R (227^\circ\text{C}) = -175 \text{ кДж.}$$

Реакция Будуара



$$\Delta H_R (227^\circ\text{C}) = -134 \text{ кДж,}$$

которая, как предполагают, приводит к блокированию активной поверхности катализатора, идет с небольшой скоростью и, по-видимому, затруднена кинетически.

Для оптимального выхода углеводородов необходим баланс между расходуемым отношением CO/H_2 и отношением CO/H_2 в питании, так как нарушение этого баланса приводит к снижению выхода [3].

11.4.2. ТЕРМОДИНАМИКА

Вероятность образования продуктов в системе сопряженных реакций может быть вычислена по уравнениям совместного равновесия [3, 36]. Для сложных систем, таких как синтез Фишера — Тропша, должно быть, однако, сделано упрощение, состоящее в том, что реакции, ведущие к выделенным продуктам, считаются независимыми одна от другой.

Расчеты на основе уравнений (3)—(10) показывают, что область температур $50\text{—}350^\circ\text{C}$ наиболее благоприятна для образо-

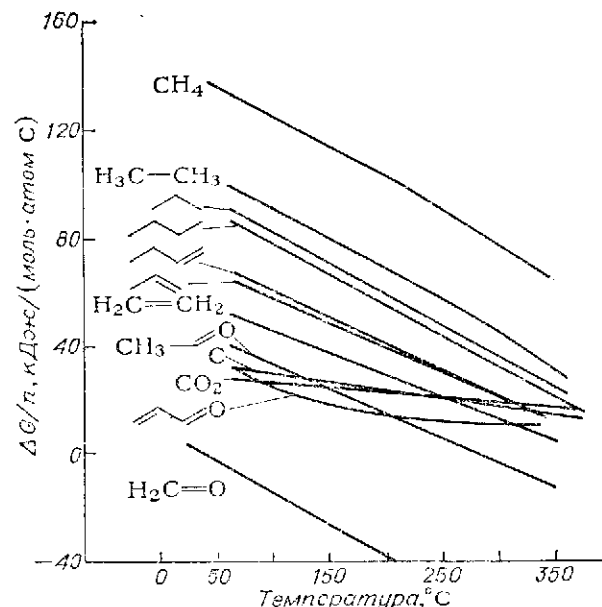


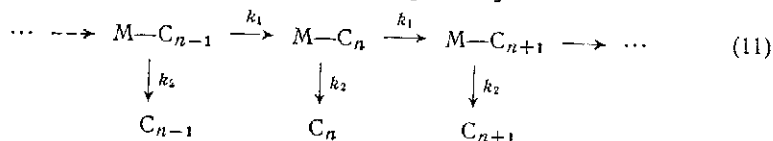
Рис. 11.6. Зависимость изменения свободной энергии в уравнениях реакций (2)—(10) от температуры [3, 4].

вания метана. Вероятность образования уменьшается в ряду: $\text{CH}_4 >$ другие алканы $>$ алкены $>$ кислородсодержащие продукты, — это иллюстрируется рис. II.6. У нормальных алканов вероятность образования уменьшается с увеличением длины цепи, а для нормальных алкенов порядок обратный. С ростом температуры содержание алкенов и альдегидов увеличивается, а содержание алканов уменьшается. Повышение давления способствует увеличению количества продуктов с длинной углеводородной цепью. Синтез-газ, богатый водородом, предпочтителен для образования алканов, тогда как синтез-газ, обогащенный оксидом углерода, благоприятствует увеличению выхода алкенов и альдегидов, если не учитывать при этом образование отложений углерода [36].

Действительное распределение продуктов при синтезе Фишера — Тропша, тем не менее, существенно отличается от распределения, оцениваемого по термодинамическим соображениям. Становится очевидным поэтому, что эти реакции контролируются кинетикой и на распределение продуктов могут оказывать влияние как катализаторы, так и условия процесса [4].

II.4.3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЕ

Синтез Фишера — Тропша рассматривается как восстановительная олигомеризация оксида углерода. Следовательно, к распределению продуктов могут быть применены правила, выведенные для олигомеризации и полимеризации, как это было установлено Херингтоном [37] в 1946 г. и Андерсоном [38, 39] — в 1950:



По существу, эта схема показывает, что после каждого включения в растущую цепь молекулы мономера C_1 , полученного из CO , может произойти последующий шаг удлинения цепи с константой скорости k_1 или обрыв цепи с константой скорости k_2 , приводящий к образованию очередного наблюдаемого продукта. В такой упрощенной модели процесса предполагается, что при постоянных условиях k_1 и k_2 не зависят от длины цепи и что ни молекулы C_2 , ни более длинные молекулы не внедряются в растущую молекулу [12, 40, 41]. Массовая доля W_n изменяется по закону, близкому к геометрической прогрессии, в которой показатель α равен $k_1/(k_1 + k_2)$:

$$W_n = n\alpha^{n-1} (1 - \alpha)^2. \quad (12)$$

Таким образом, логарифм W_n/n линейно зависит от числа атомов углерода n , и по его наклону, $\lg \alpha$, можно определить отношение k_1/k_2 [12]. Указанную линейную зависимость можно проиллюстрировать, используя данные по различным промышленным железным катализаторам, как показано на рис. II.7. Эти данные

получены при сравнительных испытаниях в Шварцхайде в 1943 г. [19].

Отношение k_1/k_2 может служить диагностическим признаком: если $k_1 \ll k_2$, то образуются, главным образом, продукты с малой молекулярной массой, такие как метан или $\text{C}_2 - \text{C}_4$; если $k_1 \approx k_2$, то реакция дает олигомеры широкого диапазона от C_1 до C_{15} ; если $k_1 \gg k_2$, то наблюдается большой выход высокомолекулярных продуктов, таких как твердый парафин и полиметилен [12].

Максимальная массовая доля углеводородов C_n при $n \geq 2$, определяется уравнением [41]

$$W_{n, \max} = 4n \frac{(n-1)^{n-1}}{(n+1)^{n+1}}. \quad (13)$$

Эта зависимость накладывает ограничения на селективность синтеза Фишера — Тропша, как показывает рис. II.8. Из рисунка видно, что невозможно найти катализатор синтеза, который давал бы селективно только одно индивидуальное соединение, исключая соединения C_1 — метан и метанол. Вместе с тем, можно получать продукт, содержащий гамму индивидуальных соединений, например, дизельное топливо ($\text{C}_9 - \text{C}_{25}$). Важно иметь в виду, что если показатель прогрессии α установлен, то это полностью определяет распределение продуктов. Константа α зависит от состава катализатора и размера его частиц, а также от условий проведения реакции [43, 44].

Возможны отклонения от распределения Шульца — Флори, когда идут вторичные реакции, например крекинг на кислотном носителе или внедрение образующихся алкенов в растущую цепь молекулы [42].

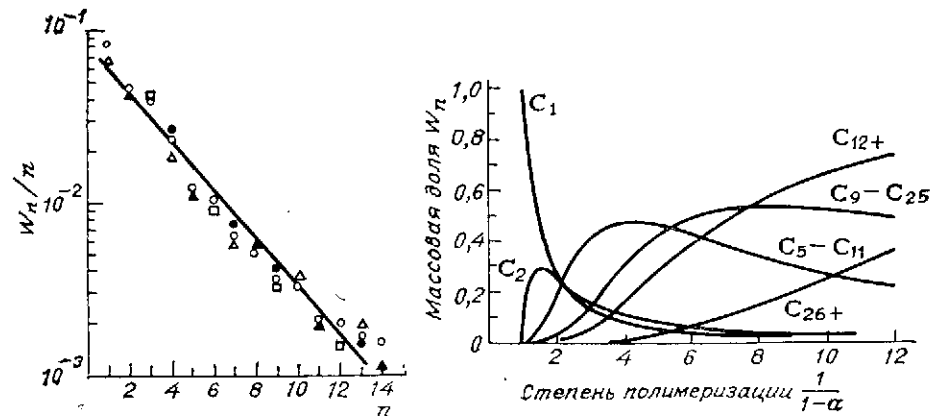


Рис. II.7. Распределение продуктов по данным сравнительных испытаний в Шварцхайде различных железных катализаторов [19, 39, 42]:

(○) — KWJ; (△) — BRABAG; (▲) — Ruhr-Chemie; (□) — I. G. Farben; (●) — Rhein-Preussen.

Рис. II.8. Ограничения селективности в процессе Фишера — Тропша, вычисленные по уравнению (13) [42]:

$\text{C}_1 - \text{C}_4$ — бензиновая фракция; $\text{C}_9 - \text{C}_{25}$ — дизельная фракция.

По недавним сообщениям, константа Шульца — Флори α имеет тенденцию к росту при переходе от C_3 к C_7 [45]. Это может объяснить тот факт, что наблюдаемые экспериментально величины больше для метана и меньше для C_2 — C_4 и C_{13+} , чем ожидаемые для «идеального» распределения Шульца — Флори [40]. Исследования Мэдона с сотрудниками на частично дезактивированных серой железомедных катализаторах выявили двойное распределение продуктов. Это было объяснено предположением о существовании двух или более видов активных центров образования углеводородной цепи, каждый из которых имеет несколько отличную от других вероятность роста цепи [46].

Можно изменить распределение продуктов, ограничивая длину цепи путем подбора размеров пор катализатора. Это было продемонстрировано Баливе-Ткаченко и Ткаченко, использовавшими цеолитные катализаторы. Частицы рутения, железа и кобальта в ячейках Y-цеолита были получены путем термического разложения карбониллов. Эти металлоцеолитные катализаторы приводят к селективному образованию углеводородов C_1 — C_6 [47].

II.4.4. КАТАЛИЗАТОРЫ

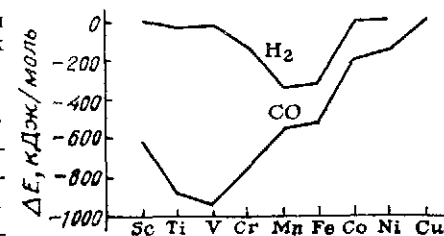
При осуществлении процесса Фишера — Тропша на заводах в Сасолбурге используются плавные и осаждаемые железные катализаторы. Эти катализаторы включают в себя промоторы, например медь, которая облегчает восстановление катализатора, K_2O , повышающий его активность и селективность образования алкенов, и SiO_2 , который увеличивает поверхность катализатора [15]. Литература последнего времени содержит многочисленные сообщения, касающиеся способов повышения активности и селективности катализаторов.

II.4.4.1. Металлы-катализаторы

Наиболее активно из всех металлов синтез Фишера — Тропша катализируют железо, кобальт, никель и рутений. В условиях осуществления процесса эти элементы способны находиться в виде металлов, оксидов или карбидов, и в этих состояниях на них может происходить физическая или химическая адсорбция компонентов синтез-газа. Было показано, что на этих металлах оксид углерода адсорбируется в несколько раз лучше, чем водород. Это согласуется с обратной пропорциональностью между скоростью реакции и давлением CO [11, 48]. Поскольку можно предположить, что скорость процесса лимитирует реакция слабо адсорбированного водорода с оксидом углерода или с продуктами его диссоциации на поверхности катализатора, было бы полезно знать, какие металлы проявляют одинаково высокое сродство к обоим компонентам синтез-газа.

Квантово-механические расчеты для легких переходных металлов, выполненные Кельбелем и Тильметцем [49], показали, что максимальными по абсолютной величине являются энергии связи оксида углерода с ванадием и водорода с марганцем (рис. II.9).

Рис. II.9. Энергии связи водорода и оксида углерода с поверхностью легких переходных металлов [49, 11].



Наибольшее сродство одновременно к водороду и оксиду углерода проявляют железо и особенно марганец. Если бы единственным критерием выбора катализатора был максимум энергии связи компонентов синтез-газа с поверхностью, то марганец следовало бы признать оптимальным катализатором. Кроме того, такие металлы как ванадий и хром могли бы быть хорошими промоторами благодаря их высокому сродству к оксиду углерода [49]. Алкены, как было установлено, являются первичными продуктами синтеза Фишера — Тропша на железном и кобальтовом катализаторах [8], но они вступают во вторичные реакции, такие как гидрирование или внедрение в растущую цепь, что было показано различными авторами [50, 54].

[Х. М. Миначевым, А. Л. Ланидусом и Я. Т. Эйдусом разработан и внедрен в промышленную практику метод получения высокоплавких церезинов из синтез-газа на кобальтовых катализаторах (А. с. 228006 (СССР), Б. И. — 1986. — № 3; Ланидус А. Л., Миначев Х. М. // Журн. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. — 1984. — Т. 29, — С. 47) — Примеч. ред.]

Бассе с соавторами объяснили образование метана и пропена диспропорционированием этилена [55]. Кроме того, в растущую цепь продуктов Фишера — Тропша могут включаться спирты [56].

Для достижения высокой селективности относительно алкенов следует избегать металлов с высокой гидрирующей активностью, таких как никель или кобальт, и увеличивать объемную скорость подачи сырья.

II.4.4.2. Промоторы

Кобальтовый и рутениевый катализаторы не очень чувствительны к промоторам [21]. В случае кобальта добавление ториевого и щелочных промоторов повышает выход тяжелых парафинов, а использование носителей увеличивает активную поверхность металла. В противоположность этому, промоторы и носители имеют важное значение для железных катализаторов.

Добавление меди к железным катализаторам ведет к увеличению скорости восстановления катализатора, которое в этом случае можно осуществлять при более низких температурах [15, 19, 21]. Без добавки меди степень восстановления очень низка и активность катализатора ниже. Даже если катализатор восстановлен при повышенных температурах до такой же степени восстановления, как и в присутствии меди, его каталитическая активность ниже. Гидрирующая активность железных катализаторов сильно зависит от добавки «электронных промоторов», таких как K_2O и другие щелочные металлы [18]. Их эффективность зависит от силы

соответствующего основания, изменяясь в ряду [3, 15]:



Добавление электронных промоторов к железным катализаторам приводит к увеличению теплоты адсорбции СО и одновременно к уменьшению теплоты адсорбции H_2 , понижая электронное сродство железа. Это ведет к росту активности и повышению селективности реакций, в которых расходуется СО. В результате:

- a) увеличивается средняя молекулярная масса продуктов;
- b) падает выход метана;
- c) растет выход алкенов;
- d) повышается выход кислородсодержащих продуктов;
- e) уменьшаются отложения углерода и образование карбидов.

В общем, добавление щелочных промоторов дает результаты аналогичные тем, которые получаются при использовании синтез-газа с большим содержанием СО, в том числе усиливается конверсия СО и воды — см. уравнение реакции (3). Отложение углерода на железе, промотированном калием, было исследовано недавно методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (РФЭС) [57]. Измерения линий 2*p*-калия показали, что соединение, в которое входит калий, не покрыто углеродными отложениями, а, скорее, находится поверх углеродной подложки.

Калий обычно вводят в виде карбоната, однако показано, что добавки гидроксида, нитрата, фторида и т. п. приводят к таким же результатам [15]. При нанесении калиевых солей комплексных карбопилатионов железа, например $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, на Al_2O_3 или SiO_2 образуются высокодисперсные катализаторы [58]. После восстановления получается высокоактивный катализатор, ведущий преимущественно образованию алкенов $\text{C}_2 - \text{C}_5$.

Промотирование калием было исследовано также применительно к другим металллическим катализаторам. Так, добавка KNO_3 к $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на SiO_2 вела к резкому снижению скорости образования метана [59], а катализатор $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} + \text{K}_2\text{CO}_3]/\text{Al}_2\text{O}_3$ оказался высокоактивным в реакциях образования алкенов $\text{C}_2 - \text{C}_5$ [60].

Другой способ активации железных катализаторов состоит в их азотировании под действием безводного аммиака при температуре 300—350 °С. Этот метод был разработан около 1950 г. Андерсоном и сотрудниками в Горном Бюро США [61, 62]. Полученный ϵ -нитрид железа Fe_2N проявил высокую и сравнительно стабильную активность и необычную селективность, обеспечивая выход продуктов с относительно низкой молекулярной массой при высоком содержании спиртов.

Сравнительные испытания в Питсбургском энергетическом и технологическом центре железомеднокалиевого катализатора выявили большую стабильность азотированного железного катализатора [63]. На нитридном железном осажденном катализаторе выход кислородсодержащих продуктов выше, чем на нитридном железном плавном.

Щелочные промоторы, такие как K_2O или Na_2O , приводят к уменьшению поверхности железных катализаторов. Для того чтобы скомпенсировать этот эффект, добавляют так называемые структурные промоторы, состоящие из невосстанавливаемых оксидов металлов [64]. Типичными структурными промоторами являются Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , ThO_2 и MgO , которые тормозят восстановление катализатора, но увеличивают его поверхность. В плавных железных катализаторах эти оксиды находятся в твердом растворе в магнетите Fe_3O_4 , который используется для приготовления контактов [64]. После восстановления магнетита кристаллы промотора отделяют друг от друга соседние кристаллиты α -Fe. Это предотвращает агрегирование кристаллитов железа и обеспечивает большую поверхность и дисперсность основного металла. Данный эффект был продемонстрирован Драем при изучении роли кислотности промотирующего катиона [64]. Сильное увеличение поверхности наблюдали при добавлении TiO_2 , Al_2O_3 и Cr_2O_3 , в то время как MgO оказывал меньшее влияние. Кремний слабо влияет на размер поверхности, однако снижает основность катализатора благодаря реакции с основными оксидами [15]. Таким образом, количество щелочных электронных промоторов должно быть согласовано с количеством кислотных структурных промоторов.

II.4.4.3. Носители

Назначение носителей такое же, как и структурных промоторов, — обеспечивать высокую дисперсность металла и большую поверхность. Типичными носителями являются оксиды алюминия и кремния [15], но исследовались также и инертные носители — углерод [65, 66] или полимеры (полистирол), позволяющие создавать высокоактивные железные или кобальтовые катализаторы.

Предметом исследований, ведущихся в настоящее время, являются носители с сильным взаимодействием металл — носитель (СВМН) [68]. Типичный пример — TiO_2 , использование которого приводит к чрезвычайно высокой дисперсности нанесимого металла.

В отличие от SiO_2 или Al_2O_3 , на которых нанесенный металл существует в виде кристаллитов различного размера, на TiO_2 наблюдаются мозаичные структуры с почти атомной дисперсностью металла. В случае никелевых катализаторов, которые обычно селективны в отношении образования метана, при нанесении на TiO_2 наблюдается повышенная активность и селективность в отношении углеводородов с высокой молекулярной массой [69—72]. Аналогичные результаты получены для рутениевых [68, 73], родиевых [74] и палладиевых [75, 76] катализаторов. Природа СВМН еще не выяснена, однако кажется правдоподобным, что поверхность TiO_2 сама по себе становится каталитически активной [71]. Это могло бы также объяснить влияние на железный катализатор оксидов титана, ванадия, молибдена, вольфрама и марганца, которые понижают выход алканов и почти полностью

подавляют образование углеводородов тяжелее C_5 [77]. Аналогично, добавление к железу оксидов переходных металлов IV—VII групп приводит к селективным катализаторам, дающим более высокие выходы легких алкенов [78]. Алкены $C_2—C_4$ были получены также на катализаторе $Mn + Fe$, содержащем в массе 10—20 % железа [79]. Эта система была исследована с применением вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) и РФЭС. В условиях синтеза поверхность катализатора более чем на 99 % состоит из оксида марганца с высокодиспергированными металлическими или карбидными кластерами железа, которые, как полагают, являются активными центрами. Ограничение длины цепи продуктов объясняется малым диаметром активных частиц, хорошо отделенных друг от друга неактивным оксидом марганца [80].

[При анализе влияния носителя на восстановление CO необходимо, кроме того, учитывать возможность участия протонодонорных групп носителя или его электроноакцепторных вакансий в образовании поверхностных комплексов типа $M(H)—C=O—A$ (где M — активный центр катализатора, а A — кислотный центр поверхности). В такого рода поверхностных комплексах должно быть облегчено превращение координированного CO в формильную группу и дальнейшее восстановление этого лиганда (см. Моисеев И. И. // Журн. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. — 1982. — Т. 27. — С. 309).

Изучение кобальтовых катализаторов показало, что природа носителя и его физико-химические характеристики оказывают сильное воздействие на активность контактов. Существенное влияние может иметь образование твердых растворов, либо шпинельных структур на основе соединений Co, Al и Mg. Считается, что сильное взаимодействие металла с носителем может осуществляться по механизму переноса заряда с возникновением частичного положительного заряда на металле. (Ланидус А. Л. // Изв. АН СССР, сер. хим. — 1982. — С. 2116; 1983. — С. 148). Таким образом, кислотно-основные (в смысле теории М. И. Усаповича) взаимодействия между носителем и активной фазой или/и носителем и субстратом могут оказывать существенно важные для понимания механизмов влияния носителя на активность и селективность катализатора. — *Примеч. ред.*]

Другим классом носителей, привлекающим в настоящее время интерес исследователей, являются цеолиты. Частицы металлов, введенные в ячейки цеолитов, находятся в геометрически ограниченном пространстве, которое эффективно препятствует образованию углеводородов с длинной цепью [47].

[Нанесенные Co- и Fe-цеолитные катализаторы предложены Х. М. Миначевым и А. Л. Ланидусом для синтеза углеводородов из CO и H_2 . Строниевые цеолиты (исследовали цеолиты типа A, X, Y, морденит, ЦВК, ультрасил) и отношение SiO_2/Al_2O_3 сильно влияют на состав продуктов, получаемых в присутствии кобальтовых катализаторов (Ланидус А. Л., Миначев Х. М. и др. // Хим. тверд. топлива. — 1977. — № 6. — С. 86; Ланидус А. Л. // Хим. пром. — 1983. — № 5. — С. 10; Ланидус А. Л. и др. // Применение цеолитов в катализе. Тезисы докл. III Всес. конф. М.: Наука, 1985. — С. 43; Неген Куанг Куинь, Шпиро Е. С., Антошин Г. В., Миначев Х. М. — Там же. — С. 45—47. — *Примеч. ред.*]

Возможности применения цеолитных катализаторов для формирования распределения молекулярных масс продуктов будут рассмотрены в разделе II.5.1.

II.4.4.4. Каталитические яды

Хорошо известно, что все содержащие серу соединения быстро дезактивируют железные, кобальтовые и никелевые катализаторы

Фишера — Тропша. Благодаря высокой эффективности новейших методов очистки газов, таких, например, как процесс Lurgi Rectisol, содержание серы в синтез-газе может быть доведено до уровня ниже $0,03 \text{ мг/м}^3$ (указан объем газа при нормальных условиях). Эта цифра не превышает допустимой границы, позволяющей достичь постоянства конверсии синтез-газа [15]. Подвергшиеся отравлению серой железные катализаторы вновь активировать нелегко. Только очень тщательное окисление, при котором полностью сжигаются все остатки серы, и последующее восстановление эффективно активируют катализатор [15, 21].

Дезактивацию серой объясняют оттягиванием электронов от поверхности катализатора. Было также показано, что сера ингибирует диссоциацию CO на поверхности железа [81]. Для смещения процесса в сторону образования углеводородов с короткой цепью использовали преднамеренное частичное отравление железомарганцевых катализаторов серой. При высоких концентрациях серы ($0,7 \text{ мг/г}$ катализатора) активность значительно уменьшалась, а селективность образования алкенов росла [82]. Как недавно установлено, отравление никелевых катализаторов серой ингибирует хемосорбцию водорода [83, 84].

Кроме серы железные катализаторы дезактивируются также хлоридным и бромидным ионами. Другие каталитические яды — это Pb при $0,5 \%$, Sn при $0,1 \%$ и Bi при высоких массовых концентрациях (10%) [15].

Каталитическая активность снижается также из-за отложений углерода, образующегося по реакции Будуара. При обычных условиях синтеза Фишера — Тропша железные катализаторы образуют карбиды, но при этом происходит лишь небольшое отложение элементарного углерода, или оно не наблюдается вовсе. При температурах, превышающих 270°C , отложения углерода становятся столь значительными, что они забивают реакторы с неподвижным слоем катализатора [22]. В этих условиях гранулы катализатора переполняются углеродом и разрушаются.

Скорость реакции Будуара растет благодаря структурным промоторам пропорционально увеличению активной поверхности железа [85]. Электронные промоторы не только повышают каталитическую активность, но также ускоряют отложение углерода [57]. Этим эффектом можно управлять, добавляя SiO_2 . Таким образом, чтобы свести к минимуму отложение углерода в ходе реакции Фишера — Тропша, необходимо контролировать основность катализатора [85].

II.4.4.5. Подготовка, активация и эксплуатационные качества катализаторов

Стандартные кобальтовые катализаторы, которые применяли в 1936—1945 гг., готовили, осаждая нитраты металлов карбонатом натрия. Вскоре было установлено, что присутствие хлоридов и сульфатов металлов снижает каталитическую активность. После

фильтрации катализаторную массу формовали, сушили и восстанавливали в атмосфере водорода при 400 °С. Около 50—60 % кобальта переходило после такой обработки в металлическое состояние, и полученный катализатор был чувствителен к воздуху и пирофорен [3].

Осажденный железный катализатор, который используется в процессе ARGE с неподвижным слоем в Сасолбурге, готовят аналогично [3, 15]. Нагретый до кипения раствор нитратов железа и меди приливают к горячему раствору карбоната натрия до тех пор, пока pH раствора не достигнет 7—8. Натриевые соли удаляют промывкой дистиллированной водой, и образовавшуюся суспензию Fe₂O₃ пропитывают раствором силиката калия. Висадившийся диоксид кремния хорошо адсорбируется на развитой поверхности Fe₂O₃, а содержание K₂O регулируют добавкой HNO₃. Характер распределения пор по размерам определяется концентрацией используемых растворов, длительностью осаждения и регулированием температуры и pH в ходе процесса осаждения.

Катализатор фильтруют, формуют и сушат. Пористость катализатора зависит в большей мере от величины усадки в процессе сушки. Так, объем пор увеличивается более чем вдвое, если осадок вновь суспендировать в ацетоне и высушить [15].

На работу катализатора оказывают также влияние условия восстановления. Обычно этот процесс проводят в водороде при атмосферном давлении и температуре около 230 °С. Для более развитой активной поверхности катализатора после восстановления желательны высокие линейные скорости газа. Главная цель состоит в быстром удалении воды, а водородсодержащий газ рециркулируют.

Медь существенно ускоряет восстановление, и в быстрой первой стадии этого процесса Fe₂O₃ восстанавливается в Fe₃O₄, а также происходит восстановление CuO и K₂O.

[Представляется крайне маловероятным восстановление K₂O в условиях, которые были использованы для обработки катализатора водородом. — Примеч. ред.]

Дальнейшее восстановление катализаторов, промотированных SiO₂, идет очень медленно, и в окончательном виде катализатор содержит 25—30 % железа в виде металла, 45—50 % в виде Fe²⁺ и остальное в виде Fe³⁺ [3]. В ходе восстановления общая поверхность уменьшается, а средний размер пор увеличивается, особенно когда в качестве промотора используется медь. Последующее восстановление катализатора происходит в условиях самого процесса Фишера—Тропша, и это сопровождается дальнейшим уменьшением поверхности и увеличением размера пор [15]. Полностью подготовленные к работе осажденные кобальтовые и железные катализаторы пирофорны, и при транспортировке вокруг них следует создавать инертную атмосферу или покрывать их слоем парафина [3].

Другой класс катализаторов, пригодных для использования в неподвижном слое, составляют железные катализаторы, пригото-

ленные методом спекания. Эти катализаторы готовят путем спекания однородной смеси частиц (1—10 мкм) оксидов железа, меди и цинка с карбонатом калия при 900—1100 °С. Образующиеся сферические зерна восстанавливают водородом при 300—450 °С до перехода не менее 90 % железа в металлическое состояние. По сравнению с осажденными катализаторами, приготовленные методом спекания, характеризуются меньшими поверхностью и объемом пор. Поэтому при одинаковых условиях реакции эти катализаторы дают углеводороды с меньшей молекулярной массой, принадлежащие к бензиновой и дизельной фракциям.

Спеченные железные катализаторы были разработаны фирмами Lurgi и Ruhrchemie и проверены на пилотной установке [3].

В высокотемпературных процессах, осуществляемых в движущемся псевдооживленном слое, типа Kellogg или Synthol, обычно используются плавленые железные катализаторы. Эти катализаторы характеризуются высокой механической прочностью. Для их приготовления используется природная железная руда, но может применяться также мелкая окалина. Последнюю предпочитают использовать на установках Sasol, ввиду однородности ее состава, что облегчает контроль за такими примесями, как SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ и MgO [3, 15]. Оксид железа плавят электрическим током вместе со структурными и химическими промоторами при температуре около 1500 °С. После охлаждения материал дробят на частицы до размеров, требуемых по условиям работы в реакторах Kellogg—Synthol. Контроль за размерами частиц очень важен, потому что слишком грубый материал не годится для псевдооживления, а слишком тонкий не задерживается циклонами реактора. Восстановление катализатора водородом проводят при повышенных давлениях и температуре 400 °С в реакторах с псевдооживленным слоем. В процессе восстановления увеличивается активная поверхность катализатора и формируется его пористая структура. Степень восстановления в α-железо достигает 95 %. Вода оказывает при этом некоторое тормозящее действие на скорость восстановления [3, 15].

Наиболее важные свойства железных катализаторов, приготовленных согласно описанным выше трем способам, суммированы в табл. II. 2.

Таблица II. 2

Зависимость свойств железных катализаторов от способа приготовления

Свойства	Осаждение	Спекание	Плавление
Площадь удельной поверхности, м ² /г	200—400	70—100	5—10
Объем пор	Большой	Малый	Малый
Удельная активность	Высокая	Низкая	Низкая
Рабочая температура, °С	220—250	В широком диапазоне	320—350

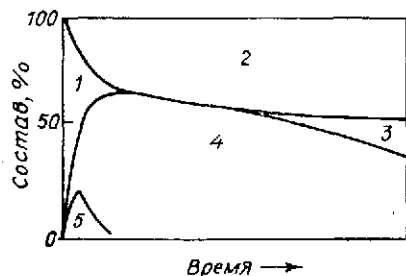


Рис. II.10. Изменение состава железных катализаторов в условиях реакции Фишера — Тропша по результатам рентгеновского дифрактометрического анализа [15, 86]:

1 — металлическое железо; 2 — Fe_3O_4 ; 3 — Fe_5C_2 ; 4 — Fe_7C_3 (карбид Хэгга); 5 — $ps-Fe_3C$ псевдоцементит).

Благодаря развитой удельной поверхности и большому объему пор осажденные железные катализаторы проявляют высокую удельную активность и могут поэтому эксплуатироваться при низких температурах. Их можно применять в реакторах с неподвижным слоем и в суспензиях.

В процессе фирмы ARGE с неподвижным слоем катализатора получают, главным образом, высококипящие фракции и твердый парафин [4]. При тех же условиях спеченные железные катализаторы дают в основном углеводороды бензиновой и дизельной фракций. Это можно объяснить их меньшими удельной поверхностью, объемом пор и удельной активностью. Из трех типов катализаторов плавленные железные катализаторы характеризуются самыми низкими удельной поверхностью, объемом пор и активностью и поэтому эксплуатируются при более высоких температурах. Благодаря своим превосходным механическим свойствам и сопротивлению к истиранию, плавленные катализаторы наиболее пригодны для использования в реакторах с движущимся псевдоожиженным слоем, где вследствие высоких рабочих температур образуются продукты, ограниченные диапазоном соединений $C_1—C_{11}$ (см. табл. II.1).

Другие методы приготовления катализаторов — это цементирование порошка оксида железа такими веществами, как $Al(NO_3)_3$, жидкое калийное стекло или борат натрия. Исследовался также способ, состоящий в пропитке солями металлов носителей, обладающих развитой поверхностью, например силикагелей или алюмогелей. Таким способом обычно получают катализаторы с низкой активностью.

Катализаторы Фишера — Тропша в условиях синтеза подвергаются значительным изменениям. Как показано на рис. II.10 для плавленного железного катализатора, первоначально почти чистое α -железо превращается в Fe_3O_4 и ряд карбидов железа, среди которых преобладает карбид Хэгга Fe_5C_2 [15, 86]. На начальной стадии образуется также неустойчивый псевдоцементит $ps-Fe_3C$, но он исчезает в течение нескольких часов. Через несколько дней образуется другая карбидная фаза Fe_7C_3 , называемая карбидом Экстрема — Эдока. Недавние исследования Драя на установке Sasol показали, что скорость образования фазы Fe_7C_3 зависит от давления. При испытаниях псевдоожиженного слоя в пилотном реакторе, имевшем внутренний диаметр 5 см, фаза Fe_7O_3 наблюдалась только при повышенных давлениях (≥ 6 МПа) [15]. Установить корреляцию между каталитической активностью и эффек-

тами старения контакта с видом или количеством присутствующих карбидов не удается. Каталитическая активность или селективность цементита и карбида Хэгга не различаются [87, 88]. Исследования, проведенные недавно Шефером-Шталем с зауглерожением железными железокатридными контактами с использованием месбауэровской спектроскопии, показали присутствие кристаллитов Fe_3C . Эти чрезвычайно дисперсные катализаторы высокоактивны и катализируют гидрирование оксида углерода до метана и главным образом до кислородсодержащих соединений даже при $140^\circ C$ и 3 МПа [65, 66]. Поэтому более раннее предположение [88], что $\alpha-Fe$ является активной частью катализатора, представляется неверным.

Проработавшие некоторое время железные катализаторы исследовали термомангнитными методами. Было показано, что количество поверхностного углерода и карбида железа, образующихся в течение времени работы катализатора, изменяются симбатно уменьшению активности и сдвигу селективности процесса. Как видно из данных табл. II.3, средняя молекулярная масса продуктов, образующихся на старом катализаторе, значительно меньше, чем продуктов, образующихся на свежем катализаторе. Это сопровождается увеличением выхода метана и уменьшением выхода алкенов [8].

Лишь мономолекулярный слой активного углерода, отложившегося на железе, можно легко гидрировать до метана и более тяжелых углеводородов [89—91]. Углерод может откладываться в виде графитовых слоев или длинных углеродных волокон [92, 93]. Недавнее исследование методом Оже-спектроскопии обнаружило быструю дезактивацию железного катализатора углеродными отложениями в ходе обработки его синтез-газом состава $CO/H_2 = 1:3$ при 0,6 МПа и $200^\circ C$ [94]. Отложения углерода появляются преимущественно на областях поверхности, занятых

Таблица II.3
Изменение селективности образования продуктов реакции в рабочем цикле железного катализатора [8]

Продукты	Начало рабочего периода		Конец рабочего периода	
	Содержание, %			
	углерода	алкенов	углерода	алкенов
CH_4	7		13	
C_2	7	57	12	25
C_3	11	90	16	80
C_4	8	87	11	81
Легкое масло	46		39	
Тяжелое масло	14		2	
Кислородсодержащие продукты	7		7	

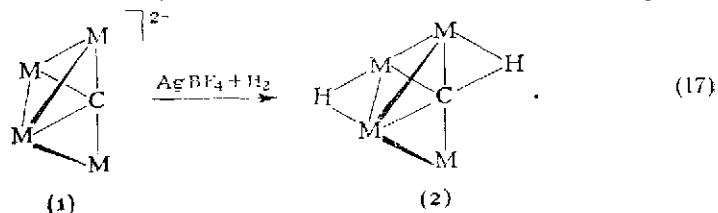
что эти частицы включаются в растущие углеводородные цепочки [109—111].

[Большой вклад в развитие химии оксида углерода и, в частности, в изучение механизма синтеза углеводородов из CO и H₂ внесли советские химики А. Н. Башкиров, Я. Т. Эйбус, И. Б. Рапопорт, Б. Н. Долгов и их сотрудники. (См.: Липидус А. Л., Локтев С. М., Терентьева Е. М. Яков Тевелевич Эйбус (1907—1975). — М.: Наука, 1982; Эйбус Я. Т. Синтезы органических соединений на основе окиси углерода. — М.: Наука, 1984; Рапопорт И. Б. Искусственное жидкое топливо. — М.: Госгостехиздат, 1955; Крюков Ю. Б., Башкиров А. Н. // ДАН СССР. — 1958. — Т. 119, № 6. — С. 1152; Кияетика и катализ. — 1961. — Т. 2, вып. 2. — С. 780; Долгов Б. Н. Катализ в органической химии. — М. — Л.: Госхимиздат, 1949).

Я. Т. Эйбус экспериментально подтвердил метиленовый механизм синтеза углеводородов из CO и H₂ (см. Эйбус Я. Т. // Изв. АН СССР, ОХН. — 1943. — № 1. — С. 65). Школой А. Н. Башкирова был детально изучен механизм синтеза углеводородов из CO и H₂ на железных катализаторах. — Примеч. ред.]

Более ранние исследования Кельбеля и др. методом ИК-спектроскопии привели к предположению о поверхностных формильных или гидроксикарбеновых группах [112]. Последующие измерения, проведенные на нанесенном рутении в условиях синтеза, обнаружили линии поглощения адсорбированного молекулярного CO, а также формиатных и СН-соединений. Однако последние, как было установлено опытами с дейтерием, не могут быть интермедиатами реакции [113, 106]. Было показано, что образование метана и этана продолжается еще в течение длительного времени после удаления CO из реакционной смеси и исчезновения всех наблюдаемых в ИК-спектре форм CO_{адс} [106]. Отсюда следовал вывод, что продукты образуются через карбидные интермедиаты. Исследования в ИК-спектре, выполненные непосредственно в ходе реакции синтеза при повышенных давлениях (0,3 МПа), обнаружили частицы CH_x, поглощающие в области 3000 см⁻¹ [114].

На поверхности рутения можно наблюдать рост углеводородных цепей вплоть до длины в 30 углеродных атомов [115]. Результаты, полученные методами электронной спектроскопии (ФЭС, РФЭС и Оже-спектроскопия) [116, 117], а также ИК-спектроскопии непосредственно в процессе реакции [113—115] и в импульсных экспериментах [108—111], в совокупности подтверждают механизм, согласно которому адсорбированный CO, прежде чем прогидрироваться, диссоциирует с образованием карбидных форм:

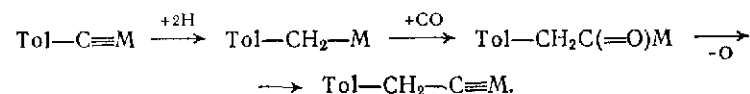


Здесь M — Fe(CO)₃.

Железкарбидные кластеры, такие как (1) и (2), которые могут служить моделями поверхностных карбидов, недавно были синтезированы Мюттертизом с сотрудниками [118—120].

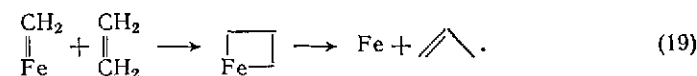
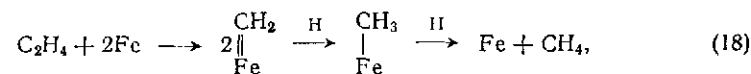
Природу промежуточных продуктов реакции исследовали разные авторы. Как отмечалось, алкены, особенно этилен [50—54] и спирты [56], могут встраиваться в продукты синтеза Фишера — Тропша.

[Новая модель наращивания углеводородной цепи обнаружена при исследовании реакций комплексов осмия и вольфрама в работе Sharpley I. R., Park I. T., Churchill M. R. et al. (J. Amer. Chem. Soc. — 1984. — V. 106. — P. 1144). При реакции карбинового комплекса CpW(CO)₂CTol с H₂O₃(CO)₁₀ получен гетероядерный комплекс с новым лигандом, возникшим в результате восстановления карбинового лиганда в толилметильную группу TolCH₂ и последующего внедрения оксида углерода по связи M—CH₂Tol. Образовавшийся при этом тридентатно координированный мостиковый ацильный лиганд TolC₂—C=O отдает затем свой атом O вольфраму, вновь превращаясь в карбиновый лиганд:

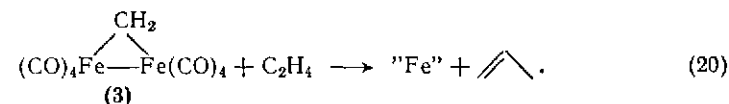


Примеч. ред.]

Для объяснения образования пропена и метана из этилена был предложен механизм, базирующийся на стадиях, ведущих к метатезису алкенов [55]:



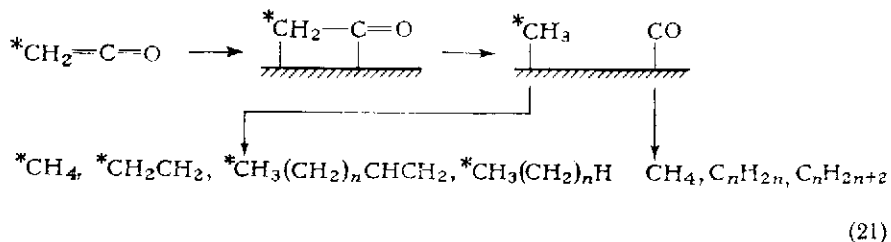
Эту гипотезу подкрепляет реакция, проведенная Петти с комплексом, содержащим метиленовый мостик (3), который, как предполагается, моделирует поверхностные карбеновые соединения [121]:



Исследования на высокоактивной в синтезе Фишера — Тропша железной проволоке показали, что этанол адсорбируется и дает углеводороды C₃₊, тогда как в случае формальдегида образование продуктов с удлиненной углеводородной цепью не наблюдалось [122].

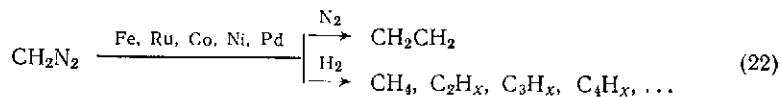
Для получения поверхностных метиленовых групп Блайхолдер и Эммет ввели небольшое количество меченого изотопом ¹⁴C кетена в смесь CO/H₂, пропускаемую над железным или кобальтовым катализатором. Если метили метиленовую группу, то большая доля ¹⁴C вовлекалась в продукты реакции и радиоактивность на моль продукта была примерно постоянна. Поэтому был сделан

вывод, что метиленовая группа сначала гидрируется до адсорбированного метила, который инициирует рост цепи, как показано на схеме



Если же метили карбонильную группу кетена, то в продукты включалась меньшая часть радиоактивных атомов, а уровень радиоактивности был пропорционален числу атомов углерода в молекуле. Это привело к заключению, что CO участвует в росте цепи [123, 124].

Позже Брэди и Петти изучали реакцию диазометана, разбавленного азотом, над различными металлами:



Как показано в уравнении (22), над рядом катализаторов обнаружены только этилен и азот. В то же время, в присутствии водорода лишь медь вела к образованию только этилена. Над Fe, Ru, Co, Ni и Pd наблюдали смеси углеводородов с распределением молекулярных масс, весьма близким к распределению продуктов реакции Фишера—Тропша над этими же металлами. Длина цепи и содержание алкенов в продуктах зависели от парциального давления водорода [125]. Был сделан вывод, что в присутствии водорода поверхностный метилен превращается в поверхностную метильную группу, которая может инициировать рост цепи по механизму внедрения новых метиленовых групп. Образование продуктов объясняется реакциями β-элиминирования (алкены) или восстановительного элиминирования (алканы) [125]. Необходимо, однако, отметить, что выводы, сделанные на основании этих тонких экспериментов, в последнее время подверглись сомнению [126].

Суммируя сказанное, можно представить в общих чертах следующую схему процесса. Согласно имеющимся данным, на поверхности катализаторов Фишера—Тропша может происходить диссоциативная адсорбция CO, дающая активные карбидные формы. Последние могут гидрироваться с образованием частиц типа CH_x, которые олигомеризуются, подчиняясь распределению Шульца—Флори. Сформировавшиеся углеводородные цепи десорбируются с поверхности катализатора и образуют набор соединений, известных как продукты синтеза Фишера—Тропша.

II.5. УПРАВЛЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ ПРОЦЕССА

На протяжении длительной истории развития синтеза Фишера—Тропша разработан ряд способов управления селективностью процесса. Такие параметры, как температура, давление, отношение H₂/CO, глубина превращения, объемная скорость и добавка щелочного металла к железному катализатору влияют на длину цепи молекулы продукта, ее разветвленность, на соотношение алкенов и алканов, на селективность превращения в спирты, а также на образование углеродных отложений и выход метана. Влияние различных параметров иллюстрируется табл. II.4. В качестве типичных примеров воздействия на состав получаемых продуктов можно привести процессы Фишера—Тропша, эксплуатируемые фирмой Sasol. Как видно из данных табл. II.1, в продуктах низкотемпературного процесса ARGE более 50% углеводородов C₁₂₊ при небольшом содержании алкенов; в то же время, высокотемпературный процесс Kellogg—Synthol дает примерно 95% углеводородов C₁—C₁₁ с большим содержанием алкенов [4].

Кроме производства из синтез-газа искусственного жидкого топлива, важную задачу составляет селективное получение исходных веществ для химической промышленности. Особое внимание в последнее время уделяется исследованиям, направленным на селективное получение низкомолекулярных алкенов и спиртов. Для иллюстрации достигнутых результатов мы приведем несколько примеров. Следует, однако, иметь в виду, что эти новые катализаторы пока не проверены в условиях промышленной эксплуатации, при которых они, по-видимому, могут отчасти потерять свои превосходные качества.

Таблица II.4

Влияние параметров реакции и модификации катализатора на селективность процесса Фишера—Тропша [9]

Условные обозначения:

- ∨ — увеличение при увеличении параметра
- ∧ — уменьшение при увеличении параметра
- ~ — сложная зависимость.

Параметры	Длина молекулы	Разветвленность молекулы	Превращение в алкены	Превращение в спирты	Образование углерода	Превращение в метан
Температура	∧	∨	~	∧	∨	∨
Давление	∧	∨	∧	∧	∧	∧
Отношение H ₂ : CO	∧	∨	∧	∧	∧	∧
Глубина превращения	~	~	∧	∧	∧	∧
Объемная скорость	~	~	∧	∧	∧	∧
Добавка щелочного металла	∨	∧	∨	∨	∨	∧

II.5.1. КОНТРОЛЬ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Наряду с параметрами, указанными выше, например температурой и добавкой щелочного металла, на распределение молекулярных масс можно влиять через геометрические ограничения каталитически активных центров. Эти ограничения могут даже способствовать преодолению в некоторой степени пределов селективности, накладываемых распределением Шульца — Флори. Геометрическое ограничение создается подбором предельных размеров каталитически активных центров или размеров пор носителя и придает катализатору узко направленные селективные свойства.

Катализаторы на основе Mn и Fe, селективные относительно алкенов C_2-C_4 , уже упоминались [79]. Ограничение длины цепи молекул продуктов объясняется высокой дисперсностью железокарбидных кластеров, разделенных неактивным оксидом марганца [80]. Бассе с сотрудниками нашли, что высокую селективность превращения в углеводороды C_1-C_3 дают катализаторы на основе Al_2O_3 , пропитанного $Fe(CO)_5$, $Fe_3(CO)_{12}$ или $HFe(CO)_4^-$ [127]. В частности, в случае $HFe_3(CO)_4^-$ селективность превращения в пропен в течение первого часа работы достигала 45%, затем с течением времени она медленно уменьшалась, а в продукте появились углеводороды с большей молекулярной массой. Это коррелировало с образованием крупных частиц железа (20—50 нм) из первоначально очень мелких частиц (≈ 2 нм). Указанный эффект является, скорее всего, главной проблемой при приготовлении катализаторов данного типа.

Распределение продуктов в узкой области, преимущественно алкенов, было обнаружено также на катализаторах, приготовленных путем осаждения кластера $HFeCo_3(CO)_2$ на модифицированный диоксид кремния [127]. Высокоселективная каталитическая система для синтеза алкенов C_3-C_6 в жидкой фазе была получена Бланшаром восстановлением ацетилацетонатов кобальта и марганца триэтилалюминием в 1,1,1-трифенилалканах. Необычная селективность была отнесена на счет чрезвычайно высокой дисперсности катализатора [129].

Влияние носителей в настоящее время широко изучается. Металлокомплексы или кластеры наносят на оксиды кремния, алюминия и цеолиты [42, 130]. Эти носители влияют на молекулярно-массовое распределение продуктов не только через свои кислотные или основные свойства, но также благодаря своей способности стабилизировать дисперсное состояние металла и своим геометрическим свойствам.

Так, Бланшар с сотрудниками обнаружили зависимость длины молекулы алканов нормального строения, образующихся на кобальтовых катализаторах, от размеров пор носителя [131]. Как показано в табл. II.5, с уменьшением диаметра пор распределение продуктов сдвигается в сторону меньших молекулярных масс.

Узко селективный синтез Фишера — Тропша, катализируемый введенными в цеолиты рутениевыми катализаторами, был проде-

Таблица II.5

Влияние размера пор носителя на степень превращения и состав продуктов реакции [131]

Условия: 200 °C, $CO : H_2 = 1:2$.

Показатели	Катализатор			
	1	2	3	4
Содержание кобальта, %	5,3	1,9	2	2
Марка носителя (Al_2O_3)	SCS 9	SCS 9	SCS 69	SCS 350
Диаметр пор, нм	300,0	300,0	30,0	6,5
Степень превращения, %	66	17	16	16
Распределение продуктов (алканы нормального строения)	$C_2 - C_{20}$	$C_{14} - C_{21}$	$C_{12} - C_{19}$	$C_3 - C_{10}$

Таблица II.6

Ограничение длины цепи молекул цеолитами для рутениевых катализаторов [132, 133]

Показатели	Катализатор		
	1	2	3
Содержание рутения, %	15,55	5,79	0,5
Носитель	SiO_2	Na Y-цеолит	Na Y-цеолит
Температура, °C	252	252	300
Отношение $H_2 : CO$	3:2	3:2	4:1
Давление, МПа	1,42	1,42	0,1
Степень превращения, %	11	12	> 90
Распределение продуктов	$> C_{12}$ (60%)	$< C_{11}$ (99%)	CH_4

монстрирован Джекобсом и др. [132—134] — см. табл. II.6. Рутений на SiO_2 дал 60% C_{12+} , а на цеолите NaY — 99% C_1-C_{11} . Повышение температуры привело к селективному образованию CH_4 .

Весьма селективный катализ карбонилами металлов, введенными в Y-цеолиты, исследован Баливе-Ткаченко и Ткаченко [47, 135]. Испытаны карбонилы железа, кобальта и рутения в кислых и нейтральных Y-цеолитах. Распределение продуктов ограничивалось диапазоном C_1-C_9 . $Fe_3(CO)_{12}$ на цеолите NaY оказался активным катализатором, тогда как $Fe_3(CO)_{12}$ на цеолите HY — неактивным.

Тем не менее, добавление кислотного цеолита HY к аддукту $Fe_3(CO)_{12}-Y$ дало активную систему с повышенной селективностью образования продуктов C_2-C_4 . Активность аддуктов $Co_2(CO)_8-NaY$ и $Ru_3(CO)_{12}-NaY$ выше, чем активность железо-содержащего аддукта. В случае Ru наблюдалось интересное влияние размера частиц. Рутениевый катализатор со средним размером частиц 10 нм давал обычное распределение Шульца — Флори с

Синтез 1-алкенов нормального строения на железоцеолитных катализаторах [140]

Показатели	Катализатор			
	Fe (10%)	Fe (1%)	Fe (10%)	Fe (1%) + K (1%)
	на носителе			
	SiO ₂	Na-ZSM-5	Na-ZSM-5	Na-ZSM-5
Степень превращения, %	32	22	54	10
Распределение продуктов, %				
метан	25	7	6	6
C ₂ + алканы	38	18	23	19
1-алкены	16	48	45	67
спирты	3	13	17	4
карбонильные соединения	—	11	5	1

высокой селективностью по метану. При среднем размере частиц 1,5 нм образование метана уменьшалось и распределение продуктов имело максимум в области углеводородов C₄—C₅ [47].

На цеолитных катализаторах следует ожидать вторичных реакций, например, изомеризации и крекинга, которые могут влиять на распределение Шульца—Флори. Это обстоятельство было использовано фирмой Mobil Oil Corp. при проектировании двухстадийного процесса конверсии синтез-газа в бензин с высоким октановым числом. В этом процессе поток, выходящий из обычного реактора с суспендированным катализатором Фишера—Тропша, подвергается превращениям на кислотном цеолите ZSM-5 [136].

11.5.2. СЕЛЕКТИВНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ АЛКЕНОВ

Уже отмечалось, что в зависимости от температуры реакции на железных катализаторах, промотированных такими электронодонорными добавками как K₂O, образуются повышенные количества алкенов. Легкие переходные металлы, такие как титан, марганец и ванадий, благодаря их высокому сродству и оксиду углерода, великолепно промотируют образование алкенов. Бюсемайер и др. подтвердили это на пилотной установке [137]. Как показано в табл. 11.7, при высоких объемных скоростях селективность в алкены C₂—C₄ может превышать 70 %.

Обнадешивающие результаты получены также Дентом на кобальтмарганцевой и железомарганцевой системах [138]. В первом случае селективность по этилену достигала 45 %.

Френкель и Гэйтс [139] сообщили о селективном синтезе пропена при использовании кобальтцеолитных кластеров. Катализаторы готовили путем пропитки промышленного цеолита марки 5A раствором CoCl₂ и последующей обработки парами Cd при 450—

Таблица 11.7

Влияние промотирования железных катализаторов легкими переходными металлами на выход алкенов [137]

Условия: 1 МПа, 320 °С, СО : Н₂ = 1 : 1; катализатор промотирован ZnO (10 ч.) и K₂O (4 ч.).

Показатели	Катализатор		
	Fe (100 ч.) + + V (70 ч.)	Fe (100 ч.) + + Mn (10 ч.)	Fe (100 ч.) + + Ti (25 ч.)*
Выход **, г/м ³	152	164	178
Степень превращения, %	85	86	87
Распределение продуктов, %			
CH ₄	12	10	10
C ₂ H ₄	26	31	33
C ₃ H ₆	19	22	21
C ₄ H ₈	14	17	20
алканы C ₂ —C ₄	13	15	10

* При 340 °С.

** Объем газа при нормальных условиях.

500 °С. На цеолите Co—CdA наблюдали выход (молярный) пропена 90—100 %, тогда как в случае цеолитов Co⁰A и Co⁰—CdY обнаружены только следы пропена, а основным продуктом был метан. По сообщению авторов, необычная селективность по пропену не изменилась даже после 17 ч работы.

В фирме Mobil Oil Corp. исследовали одностадийный синтез 1-алкенов нормального строения на катализаторах с цеолитными носителями [140]. Как показано в табл. 11.8, железо на SiO₂ давало лишь 16 % 1-алкенов. Такой же катализатор на цеолите Na-ZSM-5 позволил получить селективность по 1-алкенам 48 %. Увеличение содержания железа в катализаторе повышало конверсию, промотирование калием увеличивало селективность до 67 % [140].

Эти катализаторы, по-видимому, способны работать при низком уровне полимеризации, не давая высокого выхода метана, предсказываемого распределением Шульца—Флори. Требуется, однако, разработка способов восстановления активности катализатора и увеличения срока его службы. Тем не менее, дальнейшие исследования в этой области могут привести к созданию стабильных катализаторов, дающих продукт с желательным высоким содержанием 1-алкенов [42].

11.5.3. СЕЛЕКТИВНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СПИРТОВ

Образование кислородсодержащих продуктов, которые появляются в результате побочных реакций почти на всех катализаторах процесса Фишера—Тропша, можно значительно усилить, используя азотированные железные катализаторы. Эти катализаторы получают из восстановленных плавяных железных контактов путем обработки газообразным аммиаком [61, 63]. Такая методика была предложена Андерсоном с сотрудниками, и они же

Образование кислородсодержащих продуктов на азотированных железных катализаторах

Таблица II.9

Катализатор $(Fe_3O)_4 + K_2O/(Al_2O_3)$, азотированный.

Компонент	Массовый состав, %		
	Органическая фаза	Водная фаза	Всего жидких продуктов (без H_2O)
Метанол	0,06	0,51	0,23
Этанол	5,70	11,53	9,12
Пропанол	3,28	1,51	3,53
Бутанол	2,85	0,48	2,82
Всего спиртов	20,46	14,32	23,80
Всего кислот и кетонов	—	5,55	1,83
Всего кислородсодержащих продуктов	20,46	19,87	25,63

наблюдали образование на этих катализаторах фаз нитрида (Fe_2N) и карбонитридов ($Fe_2N_{1-x}C_x$) железа [141, 142].

В табл. II.9 приведен состав кислородсодержащих продуктов по данным опытов с неподвижным слоем катализатора. Основным продуктом является этанол, затем пропанол и бутанол, и лишь в следовых количествах — метанол. Эксперименты в реакторе с флюидизированным слоем привели к селективности по кислородсодержащим продуктам, превышающей 80% [61].

Лишь недавно было найдено, что высокоселективный синтез кислородсодержащих продуктов C_2 из CO и H_2 может быть осуществлен на родиевых катализаторах. Используя родиевые катализаторы на оксиде кремния, Базен и др. получили в продуктах реакции до 45% кислородсодержащих соединений C_2 и метан как главный побочный продукт (табл. II.10). Реакция проводится при высоком давлении синтез-газа (примерно 7 МПа) и 300°C. Содержание этанола во фракции кислородсодержащих продуктов C_2 можно увеличить путем добавления к катализатору железа.

Итикава с сотрудниками независимо нашли, что нанесенные родиевые кластеры, например $Rh_4(CO)_{12}$, селективно превращают

Таблица II.10

Кислородсодержащие C_2 -продукты, образующиеся над нанесенным родиевым катализатором [143, 144]

Условия: посеребренный реактор типа Берти с обратным перемешиванием; 300°C, 7 МПа, $CO:H_2 = 1:1$; катализатор 2,5% Rh на SiO_2 .

Массовое содержание Fe, %	Конверсия CO , %	Эффективность (распределение по продуктам атомов C, %)					
		CH_4	MeOH	EtOH	AcH	AcOH	Всего C_2O
0,00	3,1	52,0	0,3	17,0	14,6	11,5	43,1
0,05	3,5	49,0	2,8	31,4	4,2	9,1	44,7
0,10	4,2	49,6	5,6	33,6	2,6	6,5	42,7
0,20	3,3	42,1	21,1	29,2	0,5	4,0	33,7

Таблица II.11

Селективный синтез этанола на нанесенных родиевых катализаторах [147]

Условия: циркуляция газа; 10 МПа, 275°C, $CO:H_2 = 1:1$.

Катализаторы	Селективность (молярная), % в расчете на CO			
	AcOH	AcH	EtOH	всего C_2O
Rh/ SiO_2	17,2	6,4	24,4	48,0
(Rh + Zr)/ SiO_2	4,1	1,8	70,1	76,0
(Rh + Pt)/ SiO_2	5,4	3,5	68,1	77,0
(Rh + Cr)/ SiO_2	3,1	2,4	75,0	80,6
(Rh + Hg)/ SiO_2	4,0	2,5	74,5	81,0

синтез-газ в кислородсодержащие соединения. В зависимости от используемого носителя в качестве основного продукта образовывался либо метанол, либо этанол. В то время как CH_3OH получали преимущественно над такими основными носителями, как ZnO , MgO , CaO и BeO , C_2H_5OH преобладал над La_2O_3 , TiO_2 и ZrO_2 [145, 146].

Значительные исследования по данному вопросу были проведены Леопольдом с сотрудниками в фирме Hoechst AG [147]. Как следует из табл. II.11, селективность по этанолу можно значительно увеличить при добавлении сокатализаторов, например Zr и Pt. Можно также увеличить выход уксусной кислоты и ацетальдегида, используя катализатор (Rh + Mg)/ SiO_2 . В этих условиях основными побочными продуктами являются алкены C_2-C_4 [148].

Пока известно не много о механизме этой необычной реакции. Итикава и др. исследовали кинетику и определили энергию активации образования MeOH (59 ± 4 кДж/моль), а также EtOH, CH_4 и углеводородов C_2-C_4 (113 ± 8 кДж/моль). На основании кинетических данных сделан вывод, что молекулярный CO участвует в образовании EtOH [149]. Соморджай с сотрудниками, изучив гидрирование CO на поликристаллических пленках и на монокристалле родия при 0,6 МПа, показали, что кислородсодержащие соединения образуются только на предварительно окисленных поверхностях, тогда как на чистой поверхности родия получается главным образом метан [150].

Намного менее селективный синтез спиртов фракции C_1-C_4 разработан Сужье и Френом из Французского института нефти. Используя модифицированный катализатор синтеза метанола, наряду с нормальными они обнаруживали также разветвленные спирты, такие как изопропиловый и изобутиловый [151].

II.6. ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

Рассматривая синтез Фишера — Тропша как реакцию, в которой продукты образуются в ходе роста цепи, можно выделить три стадии этой реакции: зарождение цепи, ее продолжение и обрыв.

Для первых двух стадий необходимо предположить существование реакционноспособных C_1 -веществ, которые внедряются в растущие углеродные цепи. Предложены следующие обобщенные группы веществ:

- карбидные или карбеновые частицы,
- гидроксиметиленовые частицы,
- карбонильные формы, образовавшиеся путем внедрения CO.

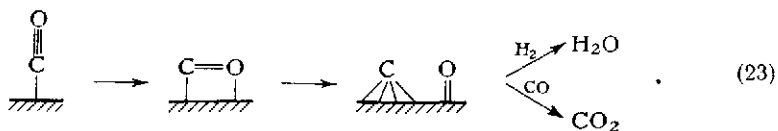
[Перечень возможных промежуточных частиц не полон (отсутствуют метиловые CH и гидроксиметиленовые $\equiv C-OH$, метильные и др. интермедиаты), а их классификация вызывает сомнения: карбеновые производные, вероятно, лучше было бы объединять не с карбидами, а с гидроксиметиленовыми частицами. — *Примеч. ред.*]

Хотя наши знания о каталитической поверхности значительно расширились за последние годы благодаря появлению и освоению новых аналитических методов, тем не менее решение вопроса о действительном механизме реакции остается все еще трудной задачей. Чтобы охарактеризовать современное состояние этой проблемы, далее будут вкратце рассмотрены различные гипотезы [11, 12, 152—155].

II. 6.1. КАРБИДНЫЙ МЕХАНИЗМ

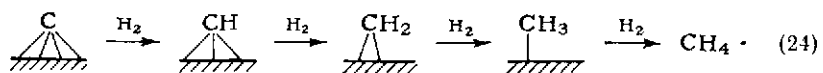
Карбидный механизм первоначально был предложен Фишером и Тропшем в 1926 г. [20] и позднее Краксфордом и Райдилом [156]. Реакцию рассматривали как полимеризацию метиленовых групп, возникших из поверхностных карбидных соединений. Следуя работам Петти [121, 125] и Захтлера [109—111], можно представить следующую схему превращений.

На первой стадии происходит диссоциативная адсорбция CO на поверхности катализатора:



Существование этой стадии доказано для многих переходных металлов и уже обсуждалось в разделе II. 4.5. В зависимости от вида катализатора и состава синтез-газа адсорбированный кислород превращается в воду или CO_2 .

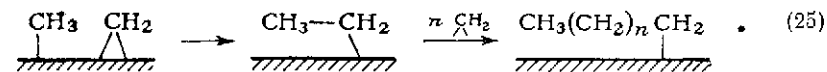
На второй стадии поверхностный карбид, образовавшийся по схеме (23), гидрируется в три этапа, превращаясь в поверхностные соединения CH_x с $x = 1 \div 3$:



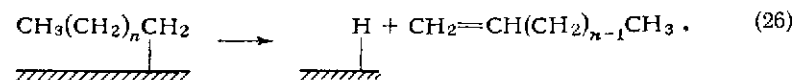
Для этой стадии известны модельные реакции, например гидрирование карбидного кластера $Fe_4C(CO)_{12}^{2-}$ (1) [118—120]. На легкость реакции поверхностного углерода с водородом обраща-

лось внимание в разделе II. 4.5. При более глубоком гидрировании на этой стадии может получаться метан.

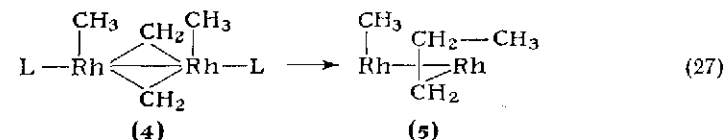
Удлинение углеводородной цепи инициируется реакцией поверхностного метила с поверхностным метиленом. Дальнейшее увеличение цепи происходит в результате последовательного внедрения метиленовых групп, как показано уравнением



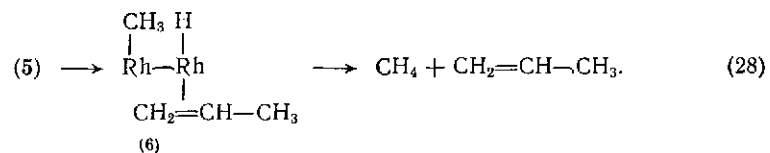
Наконец, стадию обрыва цепи можно представить как β -элиминирование, за которым следует десорбция алкена с каталитической поверхности:



Возможность такой последовательности была продемонстрирована Мэйтлисом с сотрудниками [157] на модельной реакции с использованием хорошо охарактеризованного биядерного комплекса (4). Пиролизуют этот комплекс при $350^\circ C$, они нашли следующие вещества: метан (48%), этилен (20%), этан (2%) и пропен (30%). Образование пропена объясняется внедрением двух метиленовых групп



за которым следуют β -элиминирование и десорбция:



В уравнении (27) $L = (C_5Me_5)^-$.

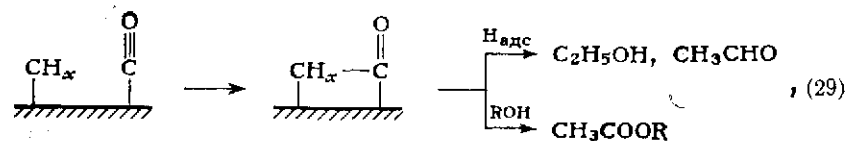
Как отмечалось в разделе II. 4.5, предположение о механизме реакций, отвечающем уравнениям (23)—(26), подтверждается изящными опытами, поставленными Петти, который получил продукты синтеза Фишера—Тропша с типичным распределением Шульца—Флори при взаимодействии смеси $CH_2N_2 + H_2$ на переходных металлах [125], а также работой Билоена и Захтлера, применивших катализаторы с предварительно нанесенным изотопом ^{13}C [109—111].

Этот механизм поддерживается далее фактом, что кислотный гидролиз использованных катализаторов Фишера—Тропша дает

смесь алканов и алкенов. Интересно, что для некоторых катализаторов было найдено такое же распределение продуктов, какое наблюдалось в условиях синтеза. Это интерпретируется как гидрирование поверхностного карбида водородом, получаемым *in situ nascendi* (в момент выделения) в ходе гидролиза [158].

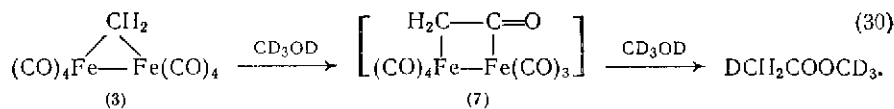
Косвенное доказательство существования поверхностных метиленовых групп было получено Беллом и др. путем добавления циклогексена к CO/H_2 при условиях синтеза над рутением, нанесенным на силикагель. Среди продуктов можно было обнаружить норкаран наряду с алкилциклогексенами [152].

Вместе с тем карбидный механизм недостаточен для объяснения образования кислородсодержащих продуктов, таких как спирты, альдегиды и кислоты, которые обычно образуются побочно в синтезе Фишера — Тропша, особенно заметно на начальной стадии реакции [159]. Предположение о внедрении CO как о заключительном этапе образования кислородсодержащих продуктов, возможно, было бы хорошим объяснением этому. Такую схему предложил Итикава [149] для образования кислородсодержащих C_2 -продуктов на родиевом катализаторе:



где $x = 2, 3$.

В этой связи представляет интерес стехиометрическое превращение, открытое недавно в нашей лаборатории. При реакции комплекса Петти (3) со спиртами были получены алкилацетаты, возникающие формально за счет внедрения CO в метиленовую мостиковую группу (3):

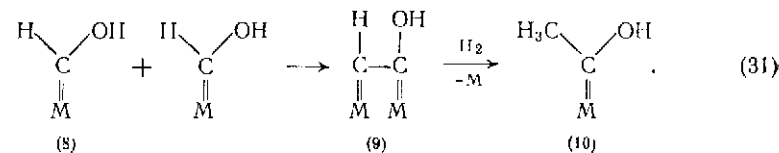


Это можно было бы доказать, используя дейтерированные спирты. Однако циклический интермедиат (7) выделить до сих пор не удалось, и имеются основания предположить другой механизм — через нуклеофильную атаку спирта на координированный CO с последующей миграцией метоксикарбонильного лиганда к метиленовой группе [160]. Подобная реакция адсорбированных метиленовых соединений в ходе синтеза Фишера — Тропша возможна, поскольку в этих условиях присутствует по крайней мере вода, также способная выполнить роль нуклеофила.

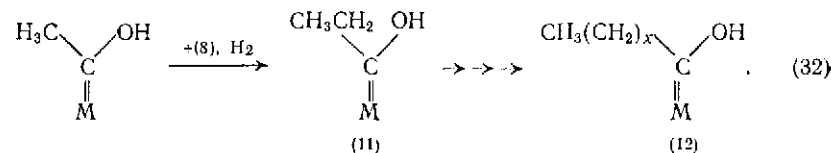
II. 6.2. ГИДРОКСИКАРБЕНОВЫЙ МЕХАНИЗМ

В соответствии с предположением Сторча и Андерсона с сотрудниками [21, 161], которое позднее было поддержано Кельбелем и др. [3], координированный молекулярный CO гидрируется

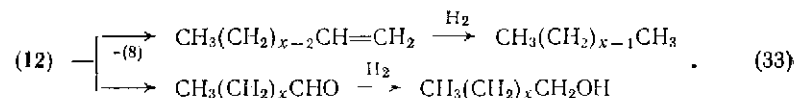
в поверхностный гидроксикарбен, который может подвергаться многоцентровой конденсации по уравнению



Предполагается, что цепь растет в результате следующих друг за другом гидрирования и конденсации:



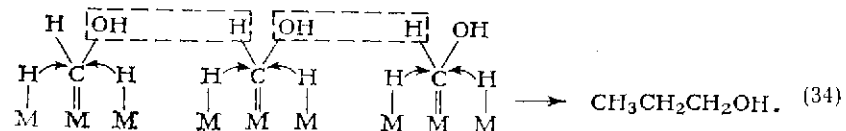
Обрыв цепи может произойти или в результате распада алкилгидроксикарбена с образованием альдегидов, или через β -элиминирование алкенов с регенерацией гидроксикарбена (3). Гидрирование этих продуктов дает соответственно спирты или алканы:



Алкены могут получаться также при дегидратации спиртов.

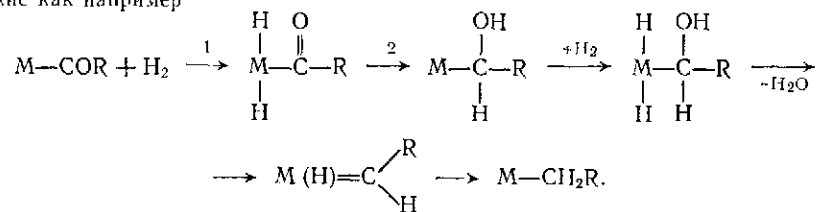
Гидроксикарбеновый механизм подкрепляется, главным образом, наличием в ИК-спектре полос поглощения, указывающих на присутствие енольных комплексов типа $\text{M}=\text{C}(\text{OH})$ после хемосорбции CO/H_2 на железных катализаторах [112, 162, 163]. Измерения показали, что CO и H_2 хемосорбируются в отношении 1 : 1, даже когда в опытах по адсорбции использовали газовые смеси других составов [164]. Методом масс-спектрометрии показано, что первичным продуктом реакции является формальдегид [165].

Джекобс предложил модифицированный гидроксикарбеновый механизм:



Согласно этому предположению гидрирование и конденсация протекают параллельно, давая в качестве первичных продуктов спирты, которые могут затем дегидратироваться в алкены. Считается, что гидроксикарбен образуется при гидратации поверхностного карбида. Это предположение основано на корреляции

в другие реакции, которые могли бы привести к восстановлению группы COR, такие как например

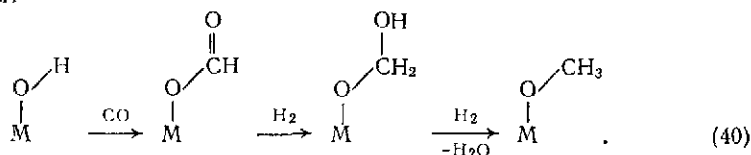


Из схемы видно, что для осуществления этой последовательности центральный атом в ацильном комплексе должен быть способен к окислительному присоединению H_2 и связанному с этим повышению степени окисления на две единицы. Таким требованиям удовлетворяют, например, ацильные комплексы родия (1). Возможно, что синтез этилидендиацетата при карбонилировании метилацетата или диметилового эфира в присутствии комплексов родия и соединений мода включает в себя стадии 1 и 2 этой схемы (Моисеев И. И. // Хим. пром. — 1985. — № 4. — С. 226). — Примеч. ред.]

Остается открытым вопрос, могут ли в условиях процесса Фишера — Тропша, особенно при высоких температурах и низких парциальных давлениях CO, образовываться поверхностные комплексы, приведенные в уравнениях (36) — (39) [4]. Поиски поверхностных хемосорбированных формильных соединений оказались безуспешными [114]. Так, ИК-спектрометрически не обнаружены следы формильных соединений при взаимодействии формальдегида, глиоксаля и CO/ H_2 с родием на носителе Al_2O_3 [169].

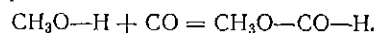
Механизм внедрения, предложенный Хенрици-Оливэ и Оливэ весьма близок к механизму Пихлера — Шульца [40]. Предложена последовательность реакций, основанная на окислительном присоединении водорода и восстановительном отщеплении воды. Требуется лишь один металлический центр, однако механизм элиминирования воды в деталях не объяснен.

Делюзарх и др. [170] предложили механизм, который базируется на внедрении CO в связь O—H поверхностной гидроксильной группы:



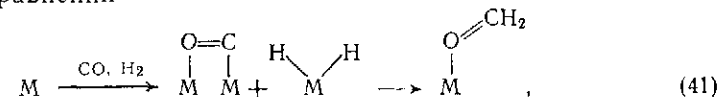
Это допущение основывается на химически обнаруженных на поверхности катализатора остаточных соединениях после проведения синтеза Фишера — Тропша. Этот механизм, который, по мнению автора, действителен по крайней мере для менее благородных металлов, позволяет объяснить образование кислот. Тем не менее, он остается дискуссионным, поскольку пока нет сведений о примерах внедрения CO в связь O—H [11].

[Типичным примером внедрения по связи O—H может служить синтез метилформиата карбонилированием метанола:



В комплексах переходных металлов тенденция координированного гидроксид-иона к депротонированию в отсутствие сильных оснований проявляется недостаточно заметно. Вследствие этого, а также из-за повышенного сродства центрального атома к оксиду углерода, при низких температурах внедрение идет по связи металл — кислород, причем комплексные алкоксиды вступают в эту реакцию легче, чем гидроксидные комплексы (см., например, Rees W. M., Atwood J. D. // Organometallics. — 1985. — V. 4. — P. 402). Тем не менее, в области повышенных температур на оксидных катализаторах с помощью ИК-спектров установлено образование формиатных комплексов, свидетельствующее о возможности образования формиатных групп за счет внедрения CO по связи MO—H. Считается, что восстановление CO на палладиевых катализаторах идет через формиатные комплексы. — Примеч. ред.]

Оксидный механизм предложен недавно Сапиенца [171]. Как показано в уравнении



предполагается, что бидентатно координированный CO превращается в координированный за счет атома кислорода формальдегид. Полимеризация этих частиц могла бы объяснить рост углеводородной цепи. Хорошо известно повышенное сродство к кислороду легких переходных и редкоземельных металлов [172], тем не менее сомнительно, что можно пренебречь взаимодействием углерод — металл, как предполагается в уравнении (41) [154].

Понском была предложена комбинация механизмов внедрения и карбидного [173]. Он предположил, что CO диссоциирует, поставляя поверхностный углерод, который частично гидрируется в частицы формы C_nH_x . Продолжение цепи рассматривается как повторяющиеся внедрение CO и частичное гидрирование.

II. 6.4. ОЦЕНКА ПРЕДПОЛАГАЕМЫХ МЕХАНИЗМОВ РЕАКЦИИ

Все описанные механизмы подкрепляются в большей или меньшей степени экспериментальными данными. Были сделаны совершенно противоположные допущения, и представляется затруднительным найти неопровержимые доказательства в пользу какого-либо из предложенных механизмов или против него. Так, недавно полученные результаты, относящиеся к исследованию каталитической поверхности и активных веществ (кратко изложенные в разделе II. 4.5), кажется, делают неправдоподобным такой механизм, который исключает диссоциативную адсорбцию CO. С другой стороны, карбидный механизм не может объяснить образования кислородсодержащих продуктов, для которого по крайней мере на заключительном этапе необходимо внедрение CO.

[Данные последних лет указывают на то, что в условиях развивающегося процесса источником частиц C_nH_x (например, C_2H_2) может быть не только CO. Так, исследование гомологизации алкенов на катализаторах, содержащих соединения железа, рутения, осмия или родия на силикагеле, показало, что в системе $\text{C}_3\text{H}_6/\text{H}_2 = 1:1$ новые связи C—C образуются по тому же механизму (фрагмент C_1 подшивается к скелету C_n), что и в системах CO/ H_2 и $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{H}_2$ (Leconte M., Theolier A., Rojas D., Bassat J. M. // J. Amer. Chem. Soc. — 1984. — V. 106. — P. 1141). — Примеч. ред.]

В недавнем исследовании Петти и др. [174] сопоставили карбидный механизм Фишера — Тропша, гидроксикарбеновый механизм Андерсона — Эметта и механизм Пихлера — Шульца [174]. В первом эксперименте изучалось распределение Шульца — Флори при конверсии CO/H_2 на кобальтовом катализаторе в отсутствие и в присутствии $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2$. Было найдено, что добавление $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2$ приводит к значительному увеличению скорости роста углеводородной цепи, и это согласуется с предположением о метиле как структурной единице при образовании продукта в рамках карбидного механизма. Более того, эта реакция была проведена с использованием меченого CO (90% ^{13}C и 10% ^{12}C), H_2 и $^{12}\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2$ в различных соотношениях. Было вычислено количество атомов ^{13}C в пропиновой фракции, отвечающее трем рассматриваемым механизмам, и сопоставлено с наблюдавшимся распределением. В итоге для карбидного механизма было получено наилучшее совпадение, в то время как для механизма Пихлера — Шульца, предполагающего образование метилена только на начальной стадии, наблюдаются значительные расхождения, а предсказания на основе механизма Андерсона — Эметта полностью противоположны результатам эксперимента.

Однако значимость этих выводов была подвергнута сомнению Хенрици-Оливэ и Оливэ, которые утверждают, что все полученные результаты согласуются и с механизмом внедрения CO [126]. Таким образом, для получения полной картины механизма процесса Фишера — Тропша необходимы еще дополнительные исследования.

[Не исключено, что могут осуществляться все рассмотренные механизмы в той или иной степени в зависимости от условий или от природы контакта. По-видимому, самой трудной стадией во всех этих схемах является перичное превращение координированного или адсорбированного оксида углерода с образованием карбидного атома углерода, бидентатно координированной формильной группы и т. д. Последующие акты с участием возникшей из CO координированной алкильной группы, вероятно, протекают легче. Интересно отметить в связи с этим, что добавки полиненасыщенных соединений (алкинов, алкадиенов) ускоряют синтез алифатических спиртов из синтез-газа в присутствии железных катализаторов (см. Локтев С. М. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия: Научн.-техн. сб. — 1975. — Т. 3. — С. 37) и синтез алифатических углеводородов из CO и H_2 на кобальтовых системах (Хоанг Чонг Нем, Хлебникова Т. В., Липидус А. Л. // Изв. АН СССР, сер. хим. — 1984. — № 2. — С. 370—375). Вводимый в систему полиненасыщенный углеводород может не только стать источником карбеновых частиц (см. предыдущее примечание редактора), но и реагировать с гидридными комплексами, образуя алкильные соединения, вступающие далее в реакции карбонилирования и т. д. — Примеч. ред.]

11.7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Возобновившийся в последние годы интерес к синтетическому топливу стимулировал тщательные исследования процесса Фишера — Тропша. Многие работы были посвящены созданию новых каталитических систем. Целью этих работ были поиски путей управления селективностью процесса как в отношении распределения продуктов по молекулярной массе, так и в отношении полу-

чения алкенов, алканов и спиртов. Ограничить молекулярную массу кажется возможным с помощью цеолитных катализаторов. Повышение селективности в алкены C_2 — C_3 достигается с помощью железных катализаторов, промотированных легкими переходными металлами. Наконец, рудные катализаторы, как установлено, дают, главным образом, кислородсодержащие продукты C_2 . Исследования механизмов реакций выявили большое значение диссоциативной адсорбции CO , но остается еще много вопросов, требующих решения. Что касается экономичности процессов, то в этом отношении ситуация становится более благоприятной ввиду увеличения цен на нефть. Тем не менее, в ближайшем будущем возможное применение процесса Фишера — Тропша, скорее всего, будет ограничено производством ценных исходных продуктов для химических синтезов, таких как алкены, спирты или высокомолекулярные 1-алкены.

Глава III

МЕТАНОЛ — ИСХОДНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ СИНТЕЗОВ

Среди органических продуктов метанол играет очень важную роль, его промышленное производство принадлежит к числу наиболее динамично расширяемых и перспективно важных. Мировое производство метанола в 1981 г. составляло около 12 млн. т. В течение десятилетия 1980—1990 гг. ожидается увеличение его выпуска в традиционных странах-производителях примерно на 5% в год, с достижением в 1990 г. уровня 20 млн. т/год. Предполагается, что к концу столетия выпуск метанола удвоится по отношению к этому уровню.

Традиционные направления использования метанола приведены на рис. III. 1.

[Исчерпывающий обзор синтезов, в которых используется как синтез-газ CO/H_2 , так и метанол, содержится в книге Шелдон Р. А. Химические продукты из синтез-газа: Каталитические реакции CO и H_2 /Перев. с англ. под ред. С. М. Локтева. — М.: Химия, 1986. — Примеч. ред.]

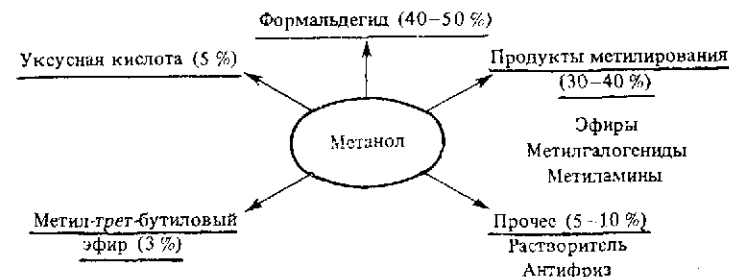


Рис. III. 1. Применение метанола.

Таблица III.1

Процессы получения метанола

Фирма	Катализатор	Температура, °С	Давление, МПа
Nissui-Topsoe	(CuO + ZnO)/Cr ₂ O ₃	230—260	10—15
Vulcan	ZnO/Cr ₂ O ₃	270—330	15—25
Pritchard	CuO	200—330	10—25
Catalyst a. Chemical Inc.	(CuO + ZnO)/Al ₂ O ₃	240—250	10—25
BASF	(CuO + ZnO)/Al ₂ O ₃	200—350	5—25
ICI	(CuO + ZnO)/Al ₂ O ₃	240—260	5—10
Lurgi	CuO + ZnO	230—250	4—5

Метанол может быть синтезирован с применением как гетерогенных, так и гомогенных катализаторов. В табл. III.1 приведены некоторые гетерогенные процессы и условия их осуществления. Разработано несколько поколений катализаторов.

Паряду с гетерогенными системами в лабораторной практике известны и гомогенные. Ниже перечислены различные металлы, которые гетерогенно и гомогенно катализируют превращение CO/H₂ в метанол:

Гетерогенные		Гомогенные	
Cu + Co	[1]	Co	[5—7]
Rh, Ir, Pt	[2]	Ru	[6,8]
Rh, Fe	[3]	Ir	[6]
Pd	[4]		

В настоящее время промышленный синтез метанола базируется только на гетерогенных системах. Однако нельзя исключить, что в будущем гомогенные системы окажутся более выгодными по капитальным и энергетическим затратам. Приведем некоторые примеры гомогенных систем.

Федер и Ратке описывают синтез метанола и метилформиата из CO/H₂ с применением в качестве катализатора Co₂(CO)₈ [5].

Метанол и метилформиат очень селективно образуются при давлениях свыше 100 МПа в присутствии рутениевых комплексов [6, 8]. Из CO и H₂ при высоких давлениях в присутствии Co₂(CO)₈ также образуются метанол и метилформиат [6, 7]. Определенную активность проявляют и карбонилы иридия [6].

III.1. МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА В МЕТАНОЛ

Промышленные катализаторы синтеза метанола в большинстве своем состоят из оксидов цинка и меди, отдельно или вместе, и промотора, которым обычно служит оксид хрома. Детали рассматриваемых механизмов не имеют полного объяснения, возможно, ввиду того, что для проведения исследований в условиях

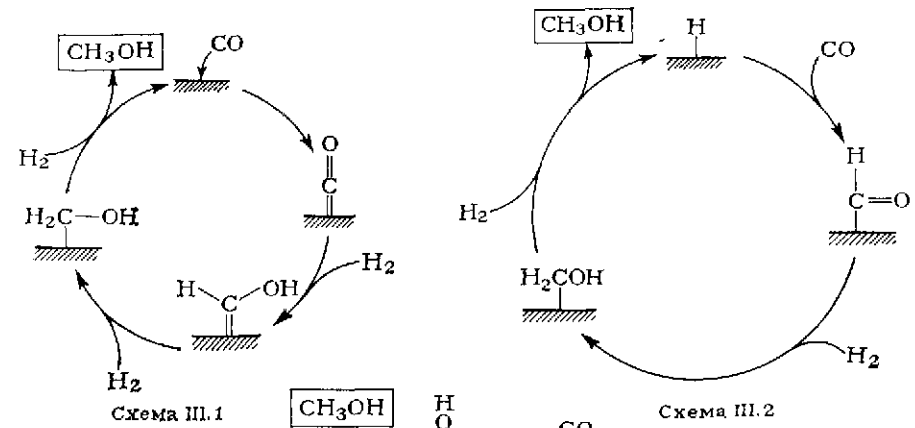


Схема III.1

Схема III.2

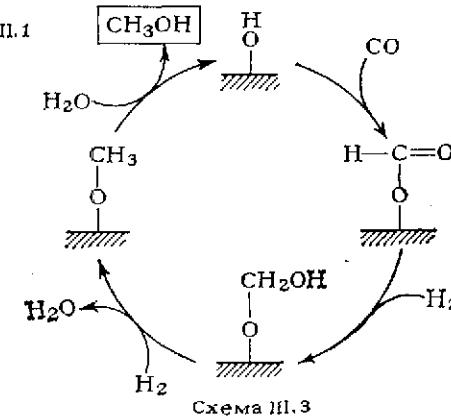


Схема III.3

реакции требуются высокие давления. В основном, было предложено три механизма (схемы III.1—III.3).

Для получения подробной информации о механизмах синтеза метанола читателю рекомендуется обратиться к работам [9—11].

Схема III.1 представляет широко принятый механизм, основанный на последовательном гидрировании хемосорбированного CO. Метанол образуется, если диссоциации CO не происходит [10]. Это составляет, по-видимому, главное отличие данной реакции от восстановления по типу Фишера — Тропша.

В схеме III.2 отдается предпочтение внедрению CO в связь металл — гидрид с образованием формильного интермедиата [11]. Дальнейшее восстановление приводит к появлению гидроксиметилового интермедиата, аналогичного показанному на схеме III.1.

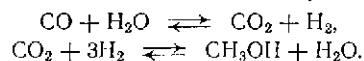
Делюзарх [12] сформулировал механизм, представленный на схеме III.3. Первый этап — это внедрение CO в поверхностный гидроксил с образованием поверхностного формиата. Последующие гидрирование и дегидратация приводят через метилат к метанолу.

Известно, что метанол можно получить, используя в качестве катализатора только ZnO. Роль меди в данном процессе можно

представить как усиление хемосорбции СО и гидрирующей функции катализатора. Допустимо также предположение о совместном (синергическом) действии обоих металлов в направлении активации СО.

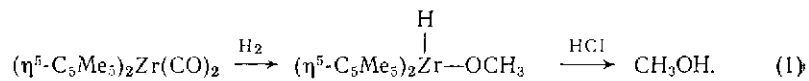
Промежуточные соединения, фигурирующие в механизмах на схемах III. 1—III. 3, находят поддержку в металлорганических комплексах, представляющих собой аналоги постулированных интермедиатов. В координационной химии хорошо известны интермедиаты, содержащие как связи металл—углерод, так и связи металл—кислород. Обзор механизмов восстановления СО дан в главе I.

[В последние годы оживленно обсуждается выдвинутый и экспериментально обоснованный в работах А. Я. Розовского, А. П. Башкирова и сотр. (см. ссылки [129—133] из библиографии к главе VI) механизм, согласно которому СО является лишь источником СО₂, восстановление которого и приводит к метанолу:

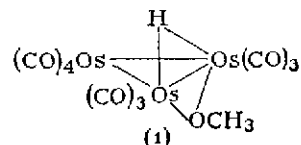


Примеч. ред.]

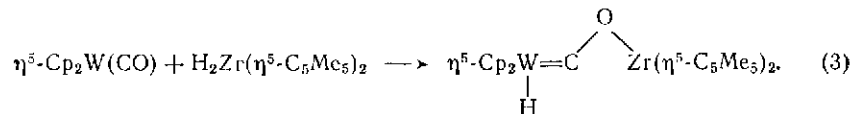
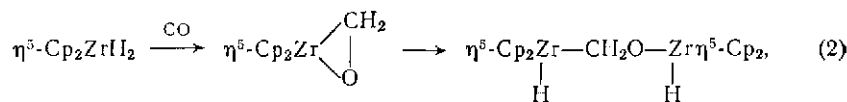
Беркоу [13] сообщил о гидрировании согласно уравнению



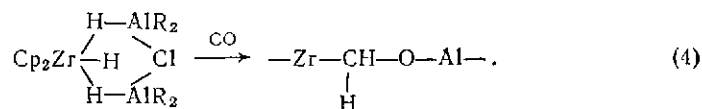
Известны также метоксикомплексы кластеров, как например (1) [14]:



Интересный подход к восстановлению СО через двуядерные интермедиаты проиллюстрирован уравнениями [15]

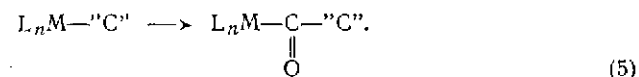


Этот путь основан на переносе гидридного атома от частиц со связью М—Н. Шварц показал [16], что СО в присутствии Cp_2ZrCl_2 может быть восстановлен *изо*- Bu_2AlH в линейные спирты $\text{C}_1\text{—C}_5$. В качестве интермедиатов постулируются комплексы, показанные в уравнении



В основной стадии схемы III. 2 СО внедряется в связь металл—водород с образованием формильного интермедиата. Хотя реакции такого типа редки [17], имеется богатая информация об этом типе активации.

Ключевым интермедиатом в схеме I являются соединения, содержащие связи sp^3/sp^2 -углерод—металл, которые хорошо известны в металлорганической химии. Возникает вопрос, почему рост цепи не происходит по уравнению



Это остается неразгаданным решающим моментом в понимании СО-олигомеризации (см. главу I).

III. 2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТАНОЛА В БУДУЩЕМ

В дополнение к традиционным областям потребления, представленным на рис. III. 2, очень значительными могут стать в будущем потребности в метаноле в новых областях, таких как энергетика или синтез белка, продуцируемого одноклеточными организмами.

Если цена на энергию будет расти так, что использование метанола вместо бензина или в качестве топлива энергетических установок окажется выгодным, то потребность в метаноле в этой сфере станет практически неограниченной. Однако такое развитие будет, безусловно, регулироваться политическими решениями, и поэтому предсказания на будущее почти невозможны.

Если метанол когда-то будет применяться в этих новых областях, то как сырье для химической промышленности он станет доступным также в любом количестве и по сравнительно низкой цене. Подробный анализ будущего рынка метанола дан в [18].

Большой интерес к метанолу объясняется тем, что он может быть получен из любого углеродсодержащего источника, который можно превратить в смесь СО/Н₂. На рис. III. 3 приведены потенциальные источники и процессы превращения.

К этому следует добавить, что метанольные установки можно строить крупномасштабными и нынешняя стандартная мощность установки достигает 2000 т/сут. Были проведены исследования по

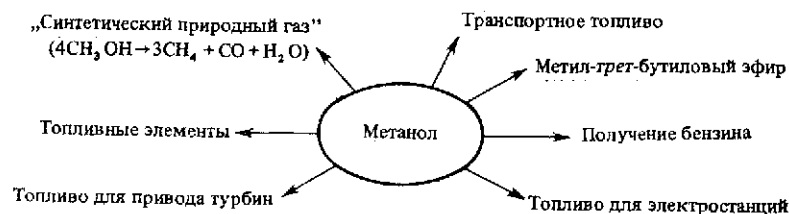


Рис. III. 2. Использование метанола в качестве топлива.

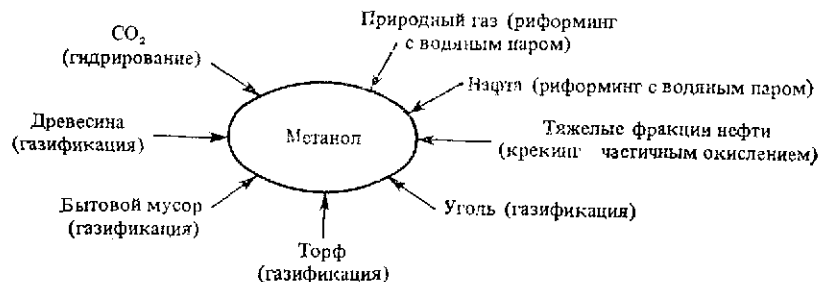


Рис. III. 3. Источники получения метанола.

созданию базирующихся на угле комплексов установок по производству топливного метанола мощностью до 30 000 т/сут.

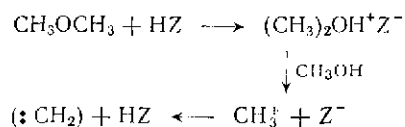
III. 2.1. МЕТАНОЛ — СЫРЬЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

На основе метанола может быть синтезировано большое число необходимых сегодня химических соединений. Эти вещества можно разделить на две группы: базовые и полупродукты органического синтеза.

III.2.1.1. Базовые химические продукты из метанола

Алкены и арены. Более 90 % всех химических материалов производят сегодня из этилена, пропена, бутадиена, бензола и ксилолов. Многие академические и промышленные лаборатории заняты поиском путем превращения метанола в эти базовые вещества. Пионерская работа фирмы Mobil, которая впервые использовала цеолитный катализатор ZSM-5, открыла новые разнообразные возможности [19].

Механизм образования связи C—C окончательно еще не установлен, и пока предложены две схемы — карбоневая и карбеновая. Самы авторы [20] отдают предпочтение такому механизму:



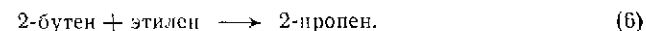
Здесь HZ — цеолит.

На цеолитных катализаторах ведут каталитический крекинг метанола, главным образом, в этилен и пропен. Ниже приведены обобщенные данные о выходе алкенов C₂ и C₃ при крекинге метанола и нефти, взятые из общих и патентных публикаций:

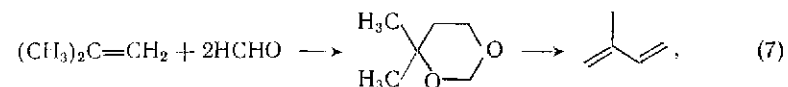
	Метанол	Нефтя
Этилен	40—50	25—33
Этилен + пропен	50—70	45—50
Температура, °C	325—425	800—900

Очевидно, что путь получения этилена и пропена через метанол содержит больше возможности и открывает интересные перспективы на будущее.

Кроме того, на метаноле может быть основано получение таких важных для промышленности ненасыщенных углеводородов C₄, как *n*-бутены и бутадиен. Хорошо известна химия димеризации этилена в *n*-бутены. В промышленности вполне освоен процесс превращения *n*-бутенов в бутадиен [21]. Можно отметить также метатезис как способ взаимного превращения алкенов:



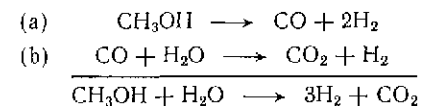
Наконец, из метанола может быть получен также изопрен [22]:



Цеолиты типа ZSM-5 позволяют превращать метанол не только в алкены, но и в арены. Фракция C₅₊ может содержать до 50 % ароматических углеводородов C₆—C₁₂ [23]. В зависимости от диаметра пор применяемого цеолита могут быть получены различные ароматические вещества. Ниже приведено распределение ароматических продуктов (в процентах) на различных цеолитах:

	C ₈ — C ₁₀	C ₁₁ — C ₁₂
Эрионит	—	—
ZSM-5	99	1
ZSM-11	100	0
ZSM-35	100	0
ZSM-4 (омега)	22	78
Морденит	25	75

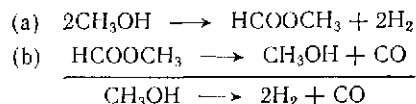
Получение чистого водорода. Метанол в контакте с водяным паром может быть превращен в водород и CO₂ [24]; реакция идет в две стадии:



Стадия (a)—это реакция, обратная синтезу метанола. В присутствии водяного пара CO конвертируется согласно (b). После отмывки CO₂ единственным продуктом остается водород. Такой путь получения водорода может оказаться предпочтительным в случаях, когда нет водорода, получаемого из природного газа, угля или сырой нефти. Уже имеются промышленные установки, работающие по такому способу [25].

Получение чистого CO. Обычно CO высокой чистоты производится в больших масштабах путем криогенного разделения или

абсорбции из газовой смеси CO/H₂. Метанол можно использовать как исходное вещество [26]:



Этот способ разработан до уровня промышленного применения. На стадии (а) для дегидрирования CH₃OH используют катализаторы на основе меди [27]. Пиролиз метилформиата с образованием CO — стадия (б) — хорошо известен.

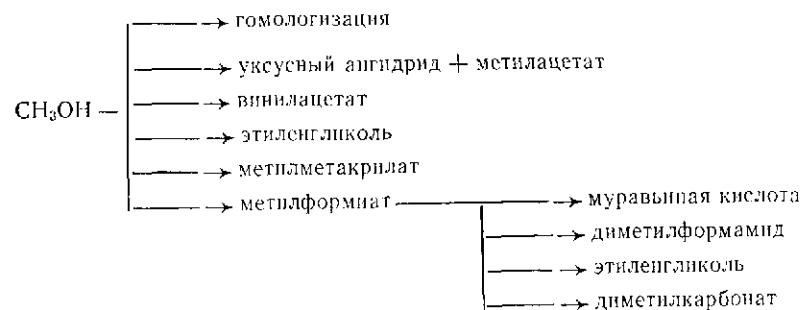
Синтез стирола. Алкилирование толуола метанолом на Cs-форме цеолита X даст смесь этилбензола и стирола:



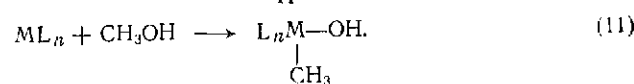
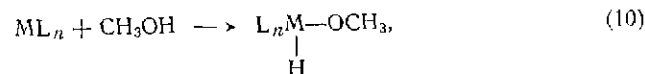
Алкилирование в кольцо, подобное протекающему при производстве крезола из фенола, подавлено, и поэтому селективность процесса высока [40].

III.2.1.2. Промежуточные продукты органического синтеза из метанола

Используя метанол, можно получить множество сложных химических веществ как традиционными, так и новыми способами. Здесь уже нашли применение гомогенные катализаторы. В частности, необходимо упомянуть синтез уксусной кислоты по методу фирмы Monsanto [28]. На схеме III.4 перечислены основанные на метаноле процессы, которые либо рассматриваются как возможные, либо уже разрабатываются:



Можно представить себе два принципиальных пути активации метанола:



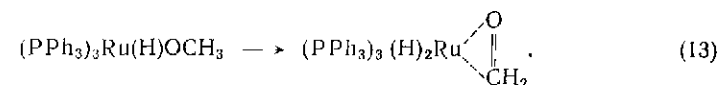
Аналоги превращения, представленного уравнением (10), наблюдались в модельных реакциях. Метанол можно присоединить к иридиевому комплексу, как показано в уравнении



где L — PMe₃.

Комплекс (PPh₃)₃RuHCl реагирует с NaOCH₃, давая (PPh₃)₃—Ru(H)OCH₃ [30].

Для этого комплекса предполагается интересная перегруппировка, включающая формальдегид как возможный интермедиат:



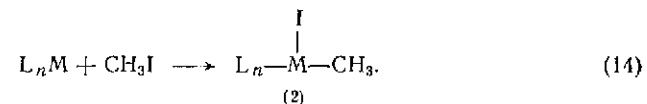
[В отличие от реакции (12), моделирующей стадию (10), образование комплекса L₂Ru(H)OCH₃ при взаимодействии NaOCH₃ с L₃Ru(H)Cl к реакциям (10) и (11) отношения не имеет, поскольку представляет собой не окислительное присоединение, а нуклеофильное замещение одного лиганда (хлорид-ион) на другой (метокси-ион). — Примеч. ред.]

Окислительное присоединение метанола по уравнению (11) пока не наблюдалось.

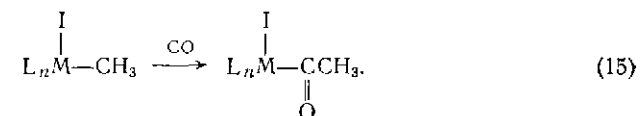
В гомогенных реакциях метанола, катализируемых переходными металлами, для резкого увеличения селективности и активности необходимо присутствие иода.

[Имеются сообщения об испытаниях в условиях пилотных установок каталитических систем, преимущественно гетерогенных, в состав которых входят родий (без галогенидов или с хлоридами вместо иодидов), а также о катализаторах, не содержащих благородных металлов, но содержащих иодиды. В присутствии контактов, содержащих никель и иодиды, при 150—200 °С и 6 МПа производительность реактора по уксусной кислоте достигает 400—800 г/(л·ч), а при использовании катализаторов, содержащих соединения никеля (180—200 °С, 5—7 МПа) или кобальта (219 °С, 10—25 МПа), удается получать от 100 до 800 г/(л·ч) уксусного ангидрида (см. Моисеев И. И. // Хим. пром. — 1985. — № 8. С. 226, и приведенную там библиографию). — Примеч. ред.]

Общепринято, что промежуточно образуется CH₃I, который затем окислительно присоединяется к центральному атому комплекса:

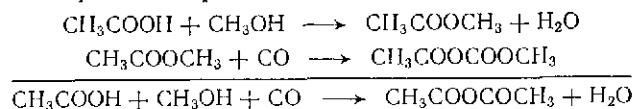


Интермедиат (2) способен вступать в разные реакции, например во внедрение CO, которое, полагают, происходит в процессе фирмы Monsanto [28]:

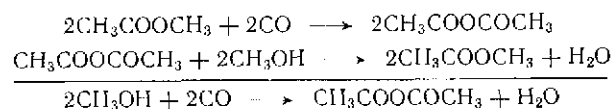


Уксусный ангидрид. Фирма Halcon (шт. Южная Дакота, США) разработала процесс получения уксусного ангидрида, основанный

на метаноле [31], который эксплуатируется фирмой Eastman Kodak [32]. Химизм процесса представлен схемой

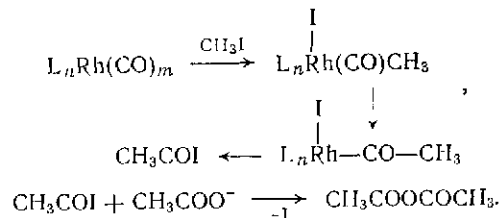


Метанол и уксусная кислота реагируют с образованием метилацетата, который затем дает с СО уксусный ангидрид. Если отсутствует уксусная кислота, то метилацетат может быть получен также путем взаимодействия 1 моль уксусного ангидрида с метанолом, что дает 2 моль этилацетата:

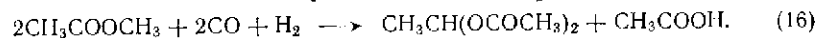


[Последний абзац и схема вызывают недоумение. Неясно, как понимать условие «если отсутствует уксусная кислота». Если речь идет об исходном сырье, то это замечание тривиально, поскольку синтез метилацетата из уксусного ангидрида и метанола может быть реализован и без СО. Схему следует дополнить реакцией уксусного ангидрида с водой. — *Примеч. ред.*]

Вместо метанола можно также использовать диметиловый эфир. Наконец, метилацетат может быть получен непосредственно карбонилированием метанола [33]. Каталитические системы базируются преимущественно на родии, но запатентованы и другие металлы VIII группы, а также Zr и Ni. Для достижения высокой селективности и активности необходимо добавлять иод. Предполагается, что в реакции участвуют интермедиаы, аналогичные фигурирующим в синтезе уксусной кислоты [34]. Некоторые из них показаны на схеме:

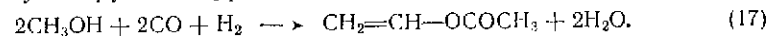


Винилацетат. Основываясь на метилацетате, фирма Nalco работала также способ получения винилацетата, который технологически полностью готов к осуществлению [32]:



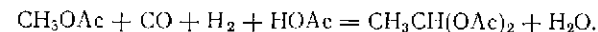
Образующийся этилидендиацетат может быть превращен с большим выходом в винилацетат и уксусную кислоту путем пропускания над оксидами металлов в качестве катализаторов при высокой температуре.

Обобщенно процесс получения винилацетата из метанола выражается результирующим уравнением



Критической стадией является карбонилирование метилацетата. Его можно осуществить с применением, например, в качестве катализаторов $\text{Co}_2(\text{CO})_8 + \text{NBu}_3 + \text{MeI}$ в уксусной кислоте [35], $\text{RhCl}_3 + \text{пиколлин} + \text{MeI}$ [36] или соединений никеля и кобальта [37].

[В синтезе винилацетата критической стадией является не карбонилирование, а гидрокарбонилирование метилацетата (или диметилового эфира), приводящее к этилидендиацетату:



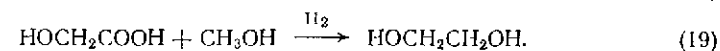
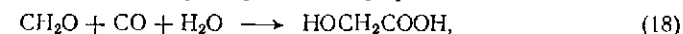
Это сложная реакция, включающая в себя не только встраивание СО в молекулу метилацетата, но и восстановление ее (см. примечание редактора в разделе П. 6.3, на стр. 88). Этилидендиацетат превращают далее в винилацетат.

Методы синтеза уксусной кислоты, уксусного ангидрида и винилацетата на основе СО и H_2 уже сегодня способны успешно конкурировать с методами синтеза этих соединений на основе этилена. Однако широкому освоению этих высококорентабельных методов будет препятствовать прежде всего дефицитность родия, а также иода. Отчасти эти методы будут сдерживать, кроме того, высокая цена на родий и иод и необходимость защиты оборудования от очень активной коррозии — факторы, влияющие как на удельные капиталовложения, так и на эксплуатационные расходы.

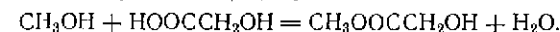
Изложенное ставит важную задачу — найти катализаторы упомянутых процессов, не содержащие ни родия, ни иода, но обеспечивающие столь же высокие технико-экономические показатели. — *Примеч. ред.*]

Для синтеза этилидендиацетата предложены также другие исходные вещества. Двумя альтернативными способами являются гидрирование уксусного ангидрида на палладиевых катализаторах [38] и карбонилирование $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ в присутствии катализатора $\text{RhCl}_3 + \text{Ph}_3\text{P}^+ + \text{MeI}$ [39].

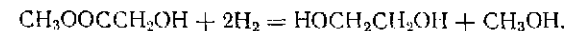
Этиленгликоль. Интересный способ получения этиленгликоля, базирующийся на формальдегиде, получаемом в свою очередь из метанола, многие годы эксплуатировался фирмой Du Pont:



[Уравнение (19) записано некорректно: метанол, фигурирующий в левой части, не выполняет никакой функции. В действительности в оригинальном способе фирмы Du Pont вслед за реакцией (18) проводили стадию



Образующийся метиловый эфир гликолевой кислоты подвергали гидрированию:

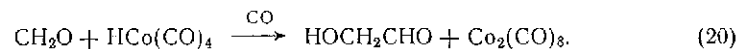


Освобождающийся при этом метанол возвращали на стадию этерификации. Фирма Sbcogon модернизировала этот процесс, заменив, в частности, метанол этиленгликолем, что позволило избежать энергоемких операций по выделению и очистке рециркулирующего метанола. — *Примеч. ред.*]

Трудности способа, которые в конце концов послужили причиной закрытия предприятия, связаны с гидрированием гликолевой кислоты (19). Тем не менее позднее этот процесс вновь привлек к себе внимание [41]. Для получения гликолевой кислоты могут быть использованы в качестве катализаторов, кроме металлов

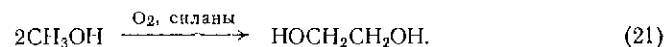
VIII группы (преимущественно Rh), также сильные кислоты, например HF [42].

Стехиометрическое гидрокарбонилирование формальдегида приводит к образованию гликольдиальдегида [43]:



Подбирая соответствующие условия, удается с помощью кобальтовых и родневых катализаторов осуществить прямое гидрирование промежуточного диальдегида в этиленгликоль [44]. Гликольдиальдегид образуется также на катализаторе NaOH на цеолите [45].

Фирма Monsanto запатентовала способ получения этиленгликоля, в котором исходным веществом является метанол [46]:



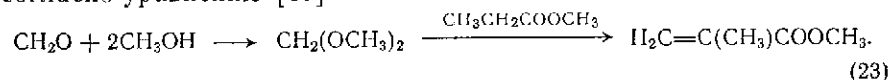
Различные компании работают в поисках путей окислительного карбонилирования спиртов, например метанола, в оксалаты, которые можно восстанавливать в этиленгликоль [47]:



[Разрыв между ценами на параформальдегид и этиленгликоль не превышает 25%. Это соотношение между ценами на сырье и конечный продукт при высоком значении теоретического расходного коэффициента накладывает очень жесткие условия как на требуемую селективность и глубину конверсии, так и на внешние параметры синтеза, которые должны обеспечить рентабельность метода синтеза этиленгликоля на базе формальдегида.

Значительно более привлекателен метод производства этиленгликоля через оксалаты, разрабатываемый фирмой Ube. Используя газофазный вариант реакции (22), из CO и метанола на катализаторе 0,44% Pd/SiO₂ при 110 °C и атмосферном давлении получают диметилноксалат с селективностью 97,2% при съеме 489 г/(л·ч). При гидрировании диметилноксалата (Cu/SiO₂ 215 °C, 0,3 МПа) с выходом 95% получают этиленгликоль. По мнению разработчиков, показатели этого двухстадийного процесса сопоставимы с показателями процесса, основывающегося на этилене (см. Моисеев И. И./Журн. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. — 1982. — Т. 27. — С. 309; Хим. пром. — 1985. — № 4. — С. 226). — *Примеч. ред.*]

Метилметакрилат. Сообщалось о новом, катализируемом основаниями, способе получения метилметакрилата, осуществляемом согласно уравнению [48]:



По имеющимся сообщениям, при степени превращения формальдегида свыше 80% достигается селективность около 90%. Для промышленной реализации данного процесса необходимо строительство целого комплекса производств, так как ни одного из двух исходных веществ — метилпропионата и метилформалия — нет на рынке продуктов.

Метилформиат. Реакция CO с метанолом, катализируемая основаниями, дает метилформиат, который промышленными способами гидролизуют в муравьиную кислоту. Метилформиат может быть

использован для получения ряда полезных производных продуктов, перечисленных на схеме III.4. Необходимо также указать на то, что метилформиат можно получить непосредственно из CO/H₂ (см. главу I), исключая, таким образом, потребление метанола.

Уксусная кислота. Различные катализаторы (Fe, Co, Ni, Rh) при нагревании и при давлении CO могут катализировать изомеризацию метилформиата в уксусную кислоту [49]. И в этом случае необходимо присутствие воды. Производство уксусной кислоты через изомеризацию метилформиата имеет, возможно, экономические преимущества по сравнению с процессом получения ее из метанола.

Этиленгликоль. Реакцией параформальдегида или триоксана с метилформиатом может быть получен метилгликолят [50].

Глава IV

ГОМОЛОГИЗАЦИЯ МЕТАНОЛА

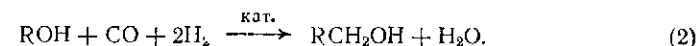
IV.1. ВВЕДЕНИЕ

IV.1.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКЦИИ ГОМОЛОГИЗАЦИИ

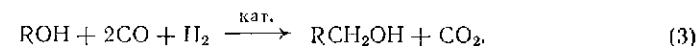
В общем случае гомологизацией называют реакцию, при которой химическое соединение превращается в соединение своего гомологического ряда путем введения новой метиленовой группы по месту присоединения функциональной группы исходного вещества:



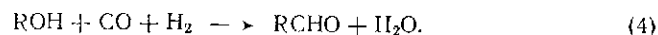
В частном случае углеродный атом вводимой метиленовой группы может брать свое начало от синтез-газа CO/H₂ в гомогенно катализируемой жидкофазной реакции. Гомологизации можно подвергать спирты, а также простые и сложные эфиры, кислоты, альдегиды и кетоны [1—6]:



Заместителем R может быть алкил, циклоалкил или бензил. Катализаторами служат те переходные металлы, которые могут образовывать карбонильные комплексы. Активные катализаторы получают из соединений рутения и особенно кобальта; исследовалось также каталитическое действие других металлов: Rh, Pd, Pt, Os, Ir, Cr, Mn, Fe и Ni. Если применяются катализаторы на основе рутения или железа, то вместо воды в качестве побочного продукта образуется диоксид углерода:



Проводя гомологизацию спиртов, реакцию можно направить на селективное получение гомологического альдегида:



Вообще говоря, считают, что соответствующие альдегиды образуются в качестве первичных продуктов гомологизации спиртов. Они легко подвергаются вторичным реакциям, таким как гидрирование и альдольная конденсация.

Гомологизация известна уже сорок лет и на протяжении этого времени интенсивно исследовалась. Тем не менее до сих пор не сообщалось о промышленном ее применении, ввиду недостаточно высоких скоростей превращения, селективности и каталитической активности. Основные побочные продукты составляют простые и сложные эфиры, ацетали, кислоты, алканы и высшие спирты.

Интерес к синтезу основных химических продуктов на базе угля вызвал быстрый рост числа относящихся к гомологизации публикаций в обычной и патентной литературе. Большинство из этих работ посвящено гидрокарбонилированию метанола и нацелено на оптимизацию каталитических систем, разделение продуктов и возвращение в цикл катализатора.

IV. 1.2. ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ГОМОЛОГИЗАЦИИ МЕТАНОЛА

В перспективе для метанола как продукта, получаемого из синтез-газа, следует ожидать широкой доступности и превосходных экономических показателей. Таким образом, синтез на его основе органических веществ, получаемых сегодня из нефти, представляет привлекательный путь в будущем [7].

Гомологизация метанола приводит к этанолу, который можно легко дегидратировать в этилен — наиболее значительный по объему производства органический продукт [8].

В сравнении с каталитической дегидратацией метанола на цеолитах высокая селективность превращения в этилен даст, по-видимому, преимущество этому способу. Тем не менее в ближайшем будущем представляется более выгодным использовать гомологизацию метанола для синтеза кислородсодержащих продуктов C_2 .

Как показано на схеме VI. 1, этанол, ацетальдегид и уксусную кислоту, которые в настоящее время получают из этилена, можно

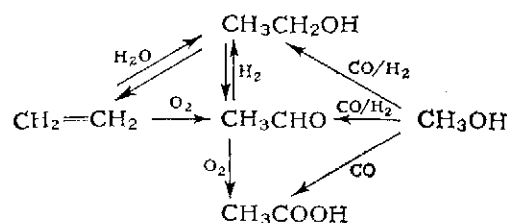


Схема IV. 1.

получить также гидрокарбонилированием и карбонилированием метанола [9, 10].

[Около 1 млн. т уксусной кислоты получают сейчас не из этилена, а из метанола и оксида углерода. — *Примеч. ред.*]

Производство этанола (100 000 т/год), ацетальдегида (300 000 т/год) и уксусной кислоты (290 000 т/год) из синтез-газа могло бы значительно уменьшить потребление этилена. Приведенные производственные мощности относятся к ФРГ в 1980 г. [11].

Ацетальдегид является особенно многосторонним промежуточным продуктом, способным участвовать в разнообразных химических реакциях, и из него можно получить, применяя хорошо освоенные способы, такие продукты как этилацетат, кротоновый альдегид, масляный альдегид, бутанол, 2-этилгексанол, нентаэритрит, пириндин и алкилпиридины [12].

IV.2. ГОМОЛОГИЗАЦИЯ МЕТАНОЛА, КАТАЛИЗИРУЕМАЯ КОБАЛЬТОМ

Кобальт наиболее активный из всех известных металлов, катализирующих гомологизацию метанола, и поэтому большинство работ концентрируется вокруг него. В зависимости от условий реакции и сокатализаторов в качестве главного продукта получают либо этанол, либо ацетальдегид.

IV. 2.1. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ И ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ

Первое сообщение о катализируемой кобальтом гомологизации метанола датируется 1941 годом, когда был опубликован патент Витцеля и др. (фирма BASF) [13]. Катализатор, основанный на оксиде кобальта, требовал давления синтез-газа 60 МПа и большого времени реакции. В то время сущность этой реакции в полной мере еще не была известна, и на долю Вендера выпало ввести ее в 1949 г. в химическую литературу под названием «гомологизация» [14]. Более активный катализатор $Co_2(CO)_8$ позволил снизить давление до 30 МПа [15]. Вендер исследовал также гидрокарбонилирование различных вторичных и третичных спиртов и бензилового спирта [16]. Берти и др. в 1956 г. обнаружили промотирующее действие воды в гомологизации метанола [17]. Это привело к значительному сокращению времени реакции и углублению конверсии. Райли и Белл (фирма Commercial Solvents) в 1962 г. ввели содержащие третичные фосфины кобальтиодидные катализаторы [18], которые позднее были улучшены Слофом (фирма Shell) [19]. При умеренных скоростях превращения селективность превращения в этанол могла достигать 90%. Недавно опубликованные Претцером и др. (фирма Gulf Oil) данные указывают на высокую активность и селективность образования этанола в растворах биметаллических катализаторов, содержащих соединения кобальта и рутения [20].

Развитие процесса гомологизации метанола

Таблица IV. 1

Год	Катализатор	Давление синтез-газа, МПа	Молярное отношение H ₂ :CO	Температура, °C	Время, ч	Степень превращения метанола, %	Селективность образования этанола, %	Литература
1941	CoO + NiO	60	1	215		78	40	[13]
1951	Co ₂ (CO) ₈	30	1	185	8	76	39	[15]
1956	Co(OAc) ₂ + I ₂	18—25	1	200	2	46	43	[17]
1976	CoI ₂ + R ₃ P	14	1	200	3	13	90	[19]
1980	Co(acac) ₂ + Ru(acac) ₃ + I ₂ + R ₃ P	28	1	175	3	59	60	[20]
1981	Co(OAc) ₂ + I ₂ + диоксан	23	2	160	3	89	67*	[21]

* Селективность образования ацетальдегида

Этим система, очевидно, обязана чрезвычайно высокой гидрирующей активности рутениевого компонента, так как в случае кобальт-ниодидных каталитических систем главный продукт — ацетальдегид [21, 22].

Результаты, полученные на перечисленных катализаторах, суммированы в табл. IV. 1. К сожалению, возможность сравнения патентных данных ограничена, так как использовались разные способы определения селективности превращения в этанол. Так, некоторые авторы рассматривают «высвобождаемый» этанол, который может быть получен (теоретически) после гидролиза и гидрирования продукта реакции.

Несмотря на очевидные успехи, достигнутые в гидрокарбонилировании метанола, остался ряд проблем, которые необходимо решить, прежде чем будет возможна техническая реализация этого процесса.

Одним из серьезных недостатков является образование побочных продуктов. Жидкая фаза содержит не только спирты, альдегиды и ацеталлы, но также простые эфиры, ацетаты и небольшие количества уксусной кислоты вместе с сопутствующей реакционной водой. Вследствие повышенной температуры синтеза некоторые из этих продуктов вступают во вторичные реакции. Так, из ацетальдегида кроме продукта альдольной конденсации — кротонового альдегида — образуются масляный альдегид и бутанол.

При длительном времени реакции возрастает количество высокомолекулярных продуктов конденсации. В газовой фазе, в дополнение к компонентам синтез-газа, появляются такие продукты как метан, диметиловый эфир и CO₂. Все продукты реакции были идентифицированы методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии и путем сопоставления по временам удерживания при газовой хроматографии с индивидуальными контрольными образцами [23, 24]. В табл. IV. 2 приведен типичный состав продукта го-

Состав продукта гомологизации метанола [24]

Катализатор Co(OAc)₂ + MeI + Rh₄P₂. Условия: 190 °C, 30 МПа, CO : H₂ = 1:1. 2 ч. Степень превращения метанола 68,7 % Содержание воды (массовое) 30,4 %.

Компонент	Молярная селективность, %	Компонент	Молярная селективность, %
Этанол	4,1	Кротоновый альдегид	2,2
Пропанол	Следы	Масляный альдегид	3,0
Ацетальдегид	24,7	1,1-Диметоксибутан	2,7
1,1-Диметоксиэтан	34,9	Бутанол	Следы
1-Метокси-1-этокснэтан	4,2	Диметиловый эфир	3,6
Уксусная кислота	2,0	Метилэтиловый эфир	0,6
Метилацетат	12,8	Диэтиловый эфир	Следы
Этилацетат	2,3	Метан	2,8

мологизации метанола, получаемого в растворе кобальт-ниодидного катализатора.

Другой нерешенной проблемой является возвращение катализатора в цикл, особенно в случае биметаллических кобальтовых систем.

Подводя итог, следует констатировать, что известные процессы гомологизации метанола еще не достигли удовлетворительной скорости превращения метанола и селективности образования этанола и ацетальдегида. Пока отсутствуют сообщения о выходе этанола выше 40 % при приемлемых концентрациях катализатора и условиях реакции.

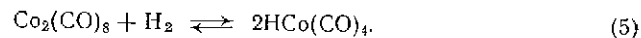
IV. 2. ПАРАМЕТРЫ, КОНТРОЛИРУЮЩИЕ РЕАКЦИЮ ГОМОЛОГИЗАЦИИ

Установлено, что гидрокарбонилирование метанола чувствительно к некоторым параметрам, относящимся как к составу катализатора, так и к условиям процесса. Например, степень превращения метанола и селективность образования этанола и ацетальдегида сильно зависят от природы и молярного соотношения кобальтовых соединений, лигандов, промоторов и сокатализаторов. На реакцию влияют также давление синтез-газа, соотношение CO/H₂, температура, время реакции и природа растворителя. Влияние этих факторов будет обсуждено подробно, так как они позволяют прояснить сущность реакции.

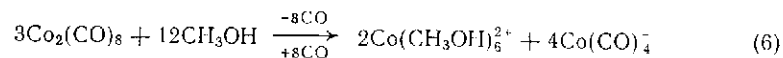
IV.2.1. Влияние состава катализатора

Природа кобальтового соединения. В общем случае непротонированных кобальтовых катализаторов в качестве основного соединения, ответственного за их активность, предполагается Co₂(CO)₈ [1]. Это соединение может образовываться из различных кобальтовых солей под давлением CO.

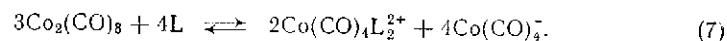
В условиях гомологизации следует ожидать протекания трех главных реакций $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Так, в результате гидрирования возникает тетракарбонилгидрид кобальта — соединение, которое действует как кислота в полярных растворителях или как донор гидрогена в неполярных:



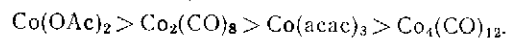
Диспропорционирование



протекает в присутствии оснований, например, метанола, и приводит к шестикоординированному Co^{2+} и $\text{Co}(\text{CO})_4^-$. Необходимо заметить, что эта реакция обратима под давлением CO . Подобное диспропорционирование вызывают и фосфиновые лиганды:



С помощью ИК-спектров установлено, что в условиях гомологизации существует корреляция между концентрацией $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ и скоростью гидрокарбонилирования метанола [25]. Исследования Делюзарха и др. обнаружили следующий ряд изменения реакционной способности (табл. IV. 3):



Этот порядок, возможно, отражает способность соединений кобальта превращаться в $\text{Co}(\text{CO})_4^-$. Интересно, что реакционная способность $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ заметно различается [26].

Предполагается, что некоторые реакции синтез-газа, такие как гидрирование CO , должны активно ускорять кластеры (см. главу I). В связи с этим Питмен использовал кластер $\text{Co}_4(\mu_4\text{-PPh})_2(\text{CO})_{10}$ для катализа гидроформилирования. После завершения реакции кластер можно было выделить количественно и при этом каких-либо продуктов его разрушения методами жидкостной хроматографии при высоком давлении и тонкослойной хроматографии обнаружить не удалось [27]. Этот же кластер катализирует гидрокар-

Таблица IV. 3

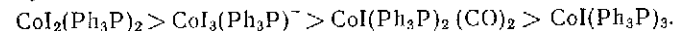
Гомологизация метанола непротитрованными кобальтовыми катализаторами [26]

Условия: 30 МПа, 180 °С, $\text{H}_2/\text{CO}=2:1$, концентрация катализатора $3 \cdot 10^{-4}$ моль/моль MeOH .

Катализатор	Степень превращения, %	Выход, %		
		EtOH	MeOAc	EtOAc
$\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	47,5	17,5	17,3	4,0
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	32,5	15,0	4,4	6,7
$\text{Co}(\text{acac})_3$	20,8	8,8	4,1	1,4
$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$	9,0	0,9	1,2	6,1

бонилирование метанола, и при низких скоростях превращения в качестве главного продукта образуется диметилацеталь ацетальдегида. Часть кластера удалось выделить после окончания реакции, но некоторые фрагменты, например $\text{Co}(\text{CO})_4^-$, также были зафиксированы с помощью ИК спектроскопии [24]. То же самое было найдено для целого ряда кластеров, таких как $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_4\text{I}(\text{CO})_{11}^-$, $\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CH})(\text{CO})_9$, $\text{Co}_3(\mu_3\text{-PPh})(\text{CO})_9$, $\text{Co}_3(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_9$, $\text{Co}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_6$ и $\text{Co}_2(\mu\text{-PPh})(\text{CO})_8$. Добавление метилиодида ($\text{Co}:\text{I}=1:2$) приводило к значительному увеличению скорости превращения и к продуктам, состав которых аналогичен приведенному в табл. IV. 2. И в этом случае ИК-спектр образующегося реакционного раствора указывал на разрушение кластеров [24]. Эти результаты противоречат предположению, что кластеры являются активными соединениями в каталитическом цикле гомологизации метанола. Вместе с тем нельзя исключить образования активированных интермедиагов в результате разрыва связей металл — металл.

С целью получения сведений о механизме гомологизации метанола в присутствии кобальт-лигандоидных систем были исследованы в качестве катализаторов несколько индивидуальных хорошо охарактеризованных комплексов кобальта. Была определена последовательность катализаторов, соответствующая уменьшению выхода продуктов C_2 — этанола и особенно ацетальдегида (табл. IV. 4):



Наибольшая скорость превращения и выход ацетальдегида и этанола наблюдались в случае комплекса, содержащего два атома иода и две молекулы нейтрального лиганда. Комплексы с увеличенным содержанием фосфина и уменьшенным содержанием иода проявляли четко выраженную пониженную эффективность. Интересно, что комплекс $\text{CoI}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})_2$, активность которого невелика, удалось перевести в высокоактивную форму путем добавления эквивалентного количества метилиодида, и таким образом, самые хоро-

Таблица IV. 4

Индивидуальные комплексы кобальта в качестве однокомпонентных катализаторов [24]

Условия: 200 °С; 30 МПа; $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$; 2 ч.

Катализатор	Степень превращения метанола, %	Молярная селективность превращения метанола, %			
		в этанол	в ацетальдегид	в ацеталь	в ацетаты
$\text{CoI}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$	72,6	4,8	23,4	38,6	19,6
$\text{CoI}_3(\text{Ph}_3\text{P})^-$ (в виде соли NBU_4^+)	65,5	3,3	26,8	33,5	21,5
$\text{CoI}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})_2$	32,0	1,4	1,6	67,5	3,8
$\text{CoI}(\text{Ph}_3\text{P})_3$	4,6	Следы	Следы	61,7	Следы
$\text{CoI}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})_2 + \text{MeI}$	66,8	8,0	14,6	48,0	18,1

шие результаты были получены при молярном соотношении кобальт : фосфин : иодид равном 1 : 2 : 2. Соответствующие комплексы будут рассмотрены ниже в связи с анализом механизма реакции.

[Исходное координационное соединение является лишь сырьем, из которого при взаимодействии с реагентами, растворителем и другими компонентами контактного раствора возникают реально действующие катализаторы. Существенного прогресса в понимании механизма наблюдаемых явлений можно ожидать только после идентификации этих соединений современными физико-химическими методами и выявления среди них частиц, ответственных за катализ. — *Примеч. ред.*]

Промоторы. Добавление галогенидов и особенно подидов существенно повышает скорость превращения, но ведет также к росту образования побочных продуктов. Хотя о положительном влиянии CoI_2 на скорость реакции гидрокарбонилирования метанола сообщил Ренне в 1953 г. [28], первым, кто раскрыл исключительные свойства иода как промотора, был Берти [27]. Введение иода в раствор приводило не только к уменьшению времени реакции с 8—10 до 2—3 ч при одной и той же степени превращения метанола, но и к лучшей воспроизводимости результатов экспериментов. Она наблюдалась в наибольшей степени тогда, когда тонкий слой металлического кобальта, отложившегося в предыдущих опытах, удаляли серной кислотой. Максимальный выход этанола был определен при соотношении кобальт : иод равном 8 : 1. Избыток иода (1 : 3) приводил к увеличению выхода уксусной кислоты, особенно когда использовали богатый СО синтез-газ. В качестве эффективного промотора можно применять также метилиодид. Поскольку метилиодид не удалось ввести в гидрокарбонилирование в безводном бензоле, Берти и др. исключили его роль как интермедиа реакции [17].

В качестве промоторов можно использовать целый ряд иодидных соединений, включая I_2 , HI , CoI_2 , CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, PhI , R_4NI , R_4PI , NaI , KI , CsI и CaI_2 [24, 29, 30]. Интересно отметить, что ионные иодиды, исключая HI , неактивны, если они применяются в комбинации с фосфинами. Возможно, это результат повышения электронной плотности на атоме кобальта в фосфинзамещенных карбонильных комплексах, затрудняющего нуклеофильную атаку иодида [24].

Активация каталитической системы $\text{Co}(\text{OAc})_2 + \text{Ph}_3\text{P}$ (1 : 2) подоводородом значительна даже при низких концентрациях подида ($\text{Co} : \text{I} = 1 : 0,1$). Наилучшие результаты достигаются при отношении кобальт : иод равном 1 : 2, а большие количества иода понижают селективность превращения в ацетальдегид и этанол (табл. IV. 5). Результаты сравнительных экспериментов наводят на предположение, что концентрации I_2 , HI , MeI и CoI_2 в этой каталитической системе при условиях осуществления реакции достигают равновесных значений [24].

Ход гидрокарбонилирования чрезвычайно чувствителен к изменению отношения концентраций кобальта, фосфинового лиганда и иода; например, по сообщению Претцера [25], наибольший выход

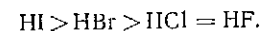
Влияние отношения иод : кобальт на гидрокарбонилирование метанола, катализируемое системой $\text{Co}(\text{OAc})_2 + \text{Ph}_3\text{P} + \text{HI}$ [24]

Условия: 200 °С; 300 МПа; $\text{H}_2:\text{CO} = 1:1$; 2 ч.

Отношение I/Co	Степень превращения метанола, %	Молярная селективность превращения метанола, %				
		в этанол	в ацетальдегид	в ацетали	в ацетаты	в эфиры
0	7,4	1,2	—	42,2	3,4	2,3
1	62,0	6,1	7,2	57,7	7,2	2,0
2	73,0	4,4	25,9	39,9	15,2	1,6
3	61,5	4,0	15,5	24,6	11,7	3,1
4	67,4	1,6	8,5	22,7	10,1	5,6

этанола на кобальт — фосфиновом катализаторе (6 : 1) наблюдается при отношении кобальт : иод равном 4 : 1. Более высокие концентрации иода приводят к повышению выхода диметилового эфира. В то же время, в патенте [31] заявлено, что высокая селективность по ацетальдегиду достигается с катализатором $\text{Co}_2(\text{CO})_8 + \text{KI} + \text{CH}_3\text{I}$ (соотношение компонентов 1 : 12 : 1). Очевидно, что высокие концентрации иода подавляют гидрирующую способность катализатора, и ацетальдегид или его производные в этом случае могут быть выделены. На основании ИК-спектров сделано предположение, что иод выполняет двойную роль: во-первых, активатора — через образование метилиодида, и во-вторых, агента, удаляющего активную форму кобальта $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ [25]. Деактивация, как предполагается, происходит через образование металлического кобальта или некарбонильных комплексов кобальта. Более того, известна способность иона иодида катализировать диспропорционирование $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [32]. Более детально возможная роль иода в гомологизации метанола обсуждается в разделе IV.2.3.

Пока что все попытки найти равноценную замену коррозионному иоду как промотору были безуспешными; так, для галогеноводородов был установлен следующий ряд по степени их воздействия на активность катализатора в гидрокарбонилировании метанола:



Уже бромоводород значительно менее эффективен, чем иодоводород, а HCl и HF практически неактивны [24]. Сообщалось также об активирующих свойствах бензоата цезия [33], $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$ [34], KHCO_3 [35] и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ [18].

Лиганды. Добавление лигандов, предпочтительно соединений элементов V группы, обычно приводит к росту селективности и уменьшению скорости превращения, и в этом случае приемлемая глубина превращения может быть достигнута в присутствии иодидных промоторов. Кроме того, лиганды стабилизируют каталитические системы и предотвращают образование металлического

Таблица IV.6

Влияние соотношения трифенилфосфин : кобальт на гидрокарбонилирование метанола, катализируемое системой $\text{Co}(\text{OAc})_2 + \text{Ph}_3\text{P} + \text{HI}$ [24]

Условия: 200 °С; 30 МПа; $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$; 2 ч.

Отношение $\text{P} : \text{Co}$	Степень превращения метанола, %	Молярная селективность превращения метанола %				
		в этанол	в ацетальдегид	в ацетат	в ацетаты	в эфиры
0	69,4	5,9	20,0	40,5	20,4	6,8
1	75,9	3,9	18,4	29,3	17,8	3,0
2	73,0	4,4	25,9	39,9	18,0	1,6
3	70,7	3,1	16,2	52,0	10,9	1,2
4	11,2	—	—	24,9	1,2	—

кобальта. Добавление трифенилфосфина к непротитированным каталитическим системам, например к $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, вызывает не только уменьшение их активности, но также и значительное изменение состава продуктов, а при возрастающих количествах фосфина преимущественно образуется диметилацетат ацетальдегида за счет уменьшения доли этанола и метилацетата [24].

В присутствии иодидных промоторов, например иодоводорода ($\text{CO} : \text{I} = 1 : 2$), добавление трифенилфосфина в соотношении $\text{Co} : \text{P} = 1 : 2$ приводит к повышению как степени превращения метанола, так и селективности по ацетальдегиду. Образование ацетатов, продуктов конденсации ацетальдегида и эфиров значительно подавляется (табл. IV.6).

Данные о влиянии природы лигандов мало надежны. Недавние исследования Претцера и др. охватывают трифенильные производные элементов V группы [25]. Добавки трифенилфосфина приводят к высокой селективности относительно этанола, тогда как трифениларсин ведет преимущественно к образованию ацетальдегида (табл. IV.7). Полученные данные объясняют корреляцией между σ -донорной способностью лиганда и гидрирующей активностью катализатора; так, Ph_3P , как более сильный σ -донор, увеличивает гидрирующую активность и ускоряет образование этанола.

Необходимо отметить, что и отношение $\text{Co} : \text{I}$ оказывает большое влияние; например, для лиганда AsPh_3 при отношениях $\text{I} : \text{Co}$, превышающих 0,5, выход ацетальдегида быстро уменьшается [25]. Для катализатора $\text{Co}(\text{OAc})_2 + \text{MeI} + \text{лиганд}$ ($1 : 2 : 2$) не замечено существенной разницы между трифенильными производными элементов V группы в качестве лигандов, и ацетальдегид или его ацетаты являются главными продуктами [24].

В группе фосфорсодержащих лигандов к высокому выходу этанола и ацетальдегида ведут триарилфосфины и особенно сильноосновные триалкилфосфины. В противоположность этому, менее основные фосфиты повышают образование простых эфиров и снижают скорости превращения [24, 25]. Хорошие результаты были

Таблица IV.7

Трифенильные производные элементов V группы в качестве лигандов при гомологизации метанола [25]

Условия: Катализатор $\text{Co}(\text{acac})_2 + \text{лиганд} + \text{иод}$ ($1 : 1 : 0,25$); 200 °С; 28 МПа; $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$; 3 ч.

Лиганд	Степень превращения метанола, %	Молярная селективность превращения метанола, %			
		в этанол	в ацетальдегид	в метилацетат	в диметиловый эфир
—	71	45	22	17	6
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	44	56	20	16	3
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	61	17	57	13	5
$\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	47	11	41	11	19
$\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	70	44	14	15	6

получены с хелатирующими лигандами, например бис(1,2-дифенилфосфин)этаном [36, 37]. Полное подавление гидрокарбонилирования наблюдали при добавлении к каталитической системе третичных аминов [25].

Следует отметить, что лиганды могут подвергаться вторичным реакциям, таким как кватернизация метилиодидом или иодоводородом и окисление диоксидом углерода.

Дополнительные гидрирующие катализаторы. Начальным продуктом реакции карбонилирования метанола является ацетальдегид, селективность образования которого зависит от условий реакции. Поэтому гидрирование альдегида должно значительно повышать селективность образования этанола. Поскольку гидрирующая способность кобальтовых катализаторов, промотированных иодом, ограничена, то для интенсификации гидрирования альдегида можно было бы пойти по двум направлениям, используя либо гетерогенные, либо гомогенные гидрирующие катализаторы. Применение гетерогенных катализаторов потребовало бы более жестких условий реакции и дополнительной стадии процесса. Однако это дает возможность превратить в этанол еще хотя бы часть ацетатов. Введение в систему гомогенных гидрирующих катализаторов повышает селективность образования этанола при сохранении одностадийности процесса. Несмотря на то, что применение биметаллических каталитических систем затрудняет возвращение катализаторов в цикл, имеются разнообразные примеры, когда кобальт используется в качестве гидрокарбонилирующего, а рутений — гидрирующего компонента [20, 30, 39].

Претцер и др. исследовали гидрирующую способность ацетил-ацетонатов различных переходных металлов при гидрокарбонилировании метанола в присутствии кобальтсодержащего катализатора (табл. IV.8). Наилучшие результаты были получены с рутением, затем — с родием. С оптимальной каталитической системой такого вида возможно достижение селективности образования этанола 80 % при глубине превращения метанола 30 %. Интересно,

Металлы VIII группы как сокатализаторы при гомологизации метанола в растворах кобальтового катализатора [20]

Сокатализатор	Степень превращения метанола, %	Молярная селективность превращения метанола, %			
		в этанол	в ацетальдегид	в метилацетат	в диметиловый эфир
—	69,0	49,2	22,0	13,4	6,0
Ru(acac) ₃	59,0	59,8	—	14,9	4,6
Rh(acac) ₃	54,8	56,8	5,1	14,7	10,4
Ir(acac) ₂ (CO) ₂	73,7	37,0	24,0	14,9	6,9
Pd(acac) ₂	58,6	26,6	33,1	17,0	10,5
Pt(acac) ₂	69,1	30,8	36,8	16,0	8,8

что добавление платины приводит к увеличению селективности образования ацетальдегида [20].

Использование кобальт-рутениевых каталитических систем, обеспечивающих высокий выход этанола, заявлено в патентах фирм Commercial Solvents [39], British Petroleum [40], Exxon [41], Gulf [42], Rhone-Poulenc [43] и Union Carbide [44]. Обычно применяется оксид, хлорид, иодид и ацетилацетонат рутения, но сообщалось также и о применении таких комплексов, как Ru₃(CO)₁₂, CpRu(Ph₃P)₂ и CpRu(Ph₃P)₂Co(CO)₄. Хидан и др. испытали несколько гетерометаллических кластеров кобальта с палладием, платиной, родием и рутением. Наилучшие результаты получены с [Et₄N][RuCo₃(CO)₁₂] — селективность образования этанола достигала приблизительно 51% при глубине превращения метанола около 41% [45].

Родственный структурно комплекс [Et₄N][FeCo₃(CO)₁₂], будучи промотирован метилиодидом, как оказалось, также эффективно катализирует гомологизацию метанола и в качестве основного продукта, в зависимости от температуры реакции, приводит к образованию в основном ацетальдегида или этанола. Роль железа выяснить не удалось. Предложено вводить ионы аммония, чтобы стабилизировать (за счет образования ионных пар) анионные комплексы, играющие важную роль в каталитическом цикле [46].

Кроме гомогенных биметаллических каталитических систем описано также применение при гомологизации метанола, катализируемой кобальтом, гетерогенных гидрирующих катализаторов и, в частности, предложены комбинации Co₂(CO)₈ с рением, палладием, родием, ZnCrO_x и CuCrO_x. Хотя эти катализаторы и не превосходят по своим качествам гомогенные, по возможности отделять их от реакционного раствора простым фильтрованием делает их использование заманчивым [47]. То же самое относится к гетерогенным кобальт-родиевым катализаторам, которые предложено применять в жидкой фазе [48].

IV.2.2.2. Влияние условий проведения реакции

Гидрокарбонилирование метанола осуществляется обычно в жидкой фазе с использованием реакторов, работающих в периодическом режиме, однако проверялись также и непрерывные жидкофазные процессы. Утверждается [23, 50], что в таких процессах сдерживается образование побочных продуктов и увеличивается выход этанола [23, 50]. Непрерывные газофазные процессы с использованием гетерогенных катализаторов представляются менее эффективными. Были предложены патентные кобальтовые [51], родиевые, рутениевые и палладиевые [52] катализаторы.

Растворители. В большинстве случаев метанол используется как реакционная среда и другие растворители не применяются. Поскольку предполагается участие в реакции полярных интермедиа-тов, можно было бы рассчитывать, что ионизирующие растворители должны ускорять реакцию [1]. Действительно, большинство предложенных до сих пор растворителей принадлежит к этому классу: 1,2-пропандиол [33], этиленгликоль [33], 2,3-бутандиол [33], метилбензоат [30], ацетон [53], тетрагидрофуран [53], диоксан [53], хлорбензол [54]. Кроме того, благотворное влияние оказывает, по-видимому, добавление небольших количеств воды [26]. С этой идеей об ионизирующих растворителях контрастирует, однако, сообщение о том, что в сверхкислотах, таких как HF — SbF₅, метанол не диссоциирует [55].

[Авторы цитируемой работы исследовали реакцию Коха в присутствии HF — SbF₅ в интервале от —20 до +30 °C и нашли, что метанол в отличие от этанола и высших спиртов в этих условиях в реакцию не вступает; они объясняют это стабильностью протонированной формы CH₃OH₂⁺ по отношению к диссоциации с образованием карбокатиона CH₃⁺. Несомненно, полярные эффекты в исходном спирте гораздо слабее влияют на гомологизацию в присутствии комплексов переходных металлов, чем на реакцию Коха. Однако и в последней реакции карбокатионы можно рассматривать, по-видимому, только как фрагмент переходного состояния. — *Примеч. ред.*]

Есть сообщения о гомологизации метанола также и в неполярных растворителях, например в гептане [19].

В промышленных процессах выбор того или иного растворителя ограничен необходимостью учитывать возможность их разложения из-за участия в реакциях, а также трудности, связанные с разделением продуктов.

Отношение CO/H₂. Влияние состава синтез-газа изучалось несколькими авторами. Наибольшая скорость превращения и выход этанола были получены при CO:H₂ = 1:1 [2, 20]. Это замечательно, поскольку стехиометрия реакции (2) требует соотношения CO:H₂ = 1:2. Синтез-газ, богатый CO, приводит к селективному образованию ацетатов, в то время как синтез-газ, богатый водородом, повышает селективность образования этанола и ацетальдегида и снижает скорость реакции.

Аналогичный характер влияния CO/H₂ наблюдается для кобальтодидных катализаторов, которые ведут преимущественно к

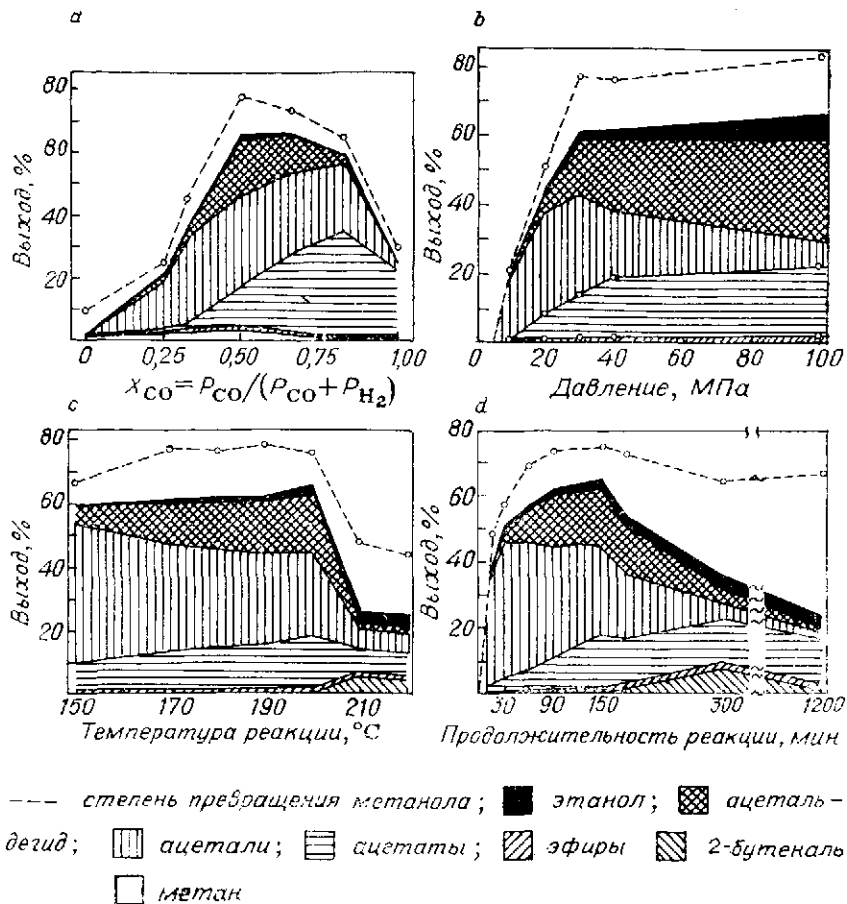


Рис. IV. 1. Влияние условий реакции на гомологизацию метанола на катализаторе $\text{Co}(\text{OAc}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Rh_3P , $\text{Ni}(1:2:2)$ [24]:

a — влияние состава синтез-газа (30 МПа, 190 °С; время реакции 2 ч); *b* — влияние давления синтез-газа ($\text{CO}:\text{H}_2=1:1$, 200 °С, время реакции 2 ч); *c* — влияние температуры (30 МПа $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$, время реакции 2,5 ч); *d* — влияние продолжительности реакции (30 МПа $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$, 200 °С).

образованию ацетальдегида [24]. Более подробно зависимости приведены на рис. IV. 1, *a*.

Давление синтез-газа. Гидрокарбонилирование обычно проводят при давлении 30 МПа. Рост давления синтез-газа, как правило, приводит к повышению скорости превращения и выхода. При давлениях выше 90 МПа для катализаторов, не содержащих мода, дальнейшего улучшения показателей не наблюдается [5, 56]. При давлениях, близких к 300 МПа, наблюдали высокую скорость превращения, а также повышенный выход высших спиртов и производных гликолей [5, 18, 37]. Влияние давления на промотированную иодом каталитическую систему показано на рис. IV. 1, *b*: увеличение давления синтез-газа от 30 до 100 МПа приводит к неко-

торому росту скорости превращения метанола, и в то же время значительно возрастает выход этанола и ацетальдегида за счет уменьшения в продукте доли ацеталей [24].

Температура реакции. Влияние температуры реакции зависит от используемого катализатора. При использовании непромотированных кобальтовых катализаторов самые хорошие результаты получены при 225 °С и давлении синтез-газа 90 МПа [56]. Для промотированных иодом каталитических систем обычно выбирают область 180—200 °С. При более низких температурах падает скорость превращения, а в продуктах преобладают ацетальдегид и его диметилацеталь. Более высокие температуры благоприятствуют образованию этанола, а также побочных продуктов — метана, этана, простых эфиров и олигомеров ацетальдегида [5, 23, 46]. Пример дан на рис. IV. 1, *c* [24].

Продолжительность реакции. При использовании непромотированных кобальтовых катализаторов требуемое время реакции составляет 1—10 ч [25—26]. При введении иодных промоторов реакция завершается за 2—3 ч [17, 25]. В этом случае удлинение времени реакции ведёт к усилению роли вторичных реакций (особенно с участием ацетальдегида), приводящих к образованию побочных продуктов. Как можно убедиться из данных рис. IV. 1, *d*, диметилацеталь ацетальдегида является основным продуктом на первой стадии реакции [24].

IV.2.3. ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИИ

Существуют различные толкования механизма гомологизации метанола, и истинный ход реакции ещё не полностью выяснен. Это в особой степени относится к активации метанола, требующей разрыва связи $\text{C}-\text{O}$. Неясной остаётся также роль иодидного промотора и лигандов. Такое состояние полностью противоположно ситуации для сходного процесса — карбонилирования метанола в углусную кислоту в растворах родиевого катализатора, где общепринято предположение об окислительном присоединении промежуточно образующегося метилйодида к родию(I) [58].

IV.2.3.1. Непромоторированные кобальтовые катализаторы

Первая гипотеза о механизме реакции, предложенная Хехтом и Крепером, включала стадию образования интермедната, содержащего связь метил—кобальт, путем этерификации метанола сильной кислотой — тетракарбонилгидридом кобальта [59]. Интермеднат со связью $\text{Co}-\text{CH}_3$, как предполагалось, реагирует с CO и H_2 и в качестве первичного продукта реакции даёт при этом ацетальдегид, который затем гидрируется в этанол:

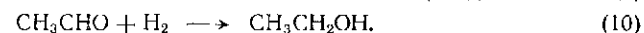
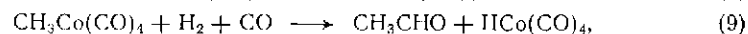
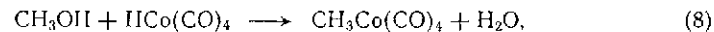
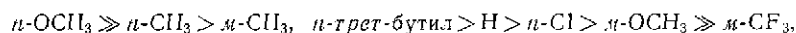


Таблица IV. 9

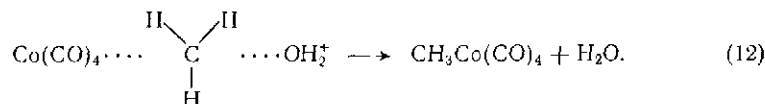
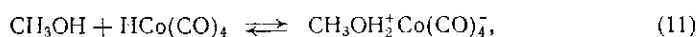
Относительные скорости
гомологизации спиртов [17]Условия: 25 ммоль Co(OAc)₂, 6 ммоль I;
20–25 МПа; 195–205 °С.

Спирт	Скорость поглощения синтез-газа, ммоль/мин
Метанол	58
Этанол	1,4
втор-Пропанол	1,2
трет-Бутанол	140
Этиленгликоль	5
Бензиловый спирт [16]	20
<i>n</i> -Метоксибензиловый спирт [16]	Очень велика

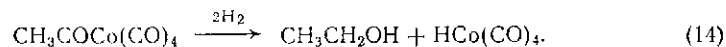
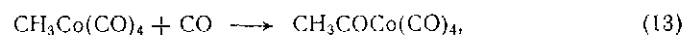
гомологизацию различных *para*-замещенных бензиловых спиртов. Скорость реакции уменьшалась в ряду



который отражает способность заместителей стабилизировать бензильный катион путем донирования электронов [16]. Образование очень неустойчивого метильного катиона из метанола представляется, однако, маловероятным. Вендер предложил механизм, который включает образование ионной пары в результате протонирования метанола карбонилгидридом кобальта [4]. Промежуточное образование метилкобальткарбониллов происходит в результате нуклеофильной атаки $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ на протонированный метанол в реакции типа



Далее путем внедрения CO (или миграции метильной группы) образуется ацетильное производное кобальта, которое затем подвергается гидрогенолизу с образованием этанола и $\text{HCo}(\text{CO})_4$ [4]:

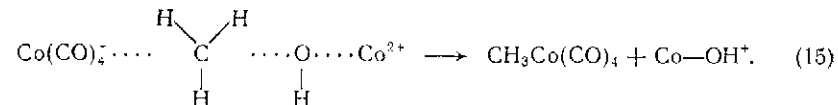


Основываясь на хорошо известном диспропорционировании $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в метаноле с образованием катиона $\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6^{2+}$ — см. уравнение реакции (6), — Вендер рассмотрел также альтернативный механизм, включающий нуклеофильную атаку $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ на ко-

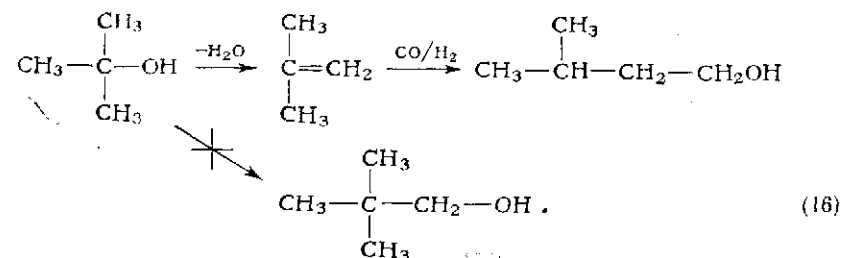
гомологизацию объясняли также на основе предположения об образовании ионных интермедиатов, которое поддерживается наблюдением, что активность спиртов в гомологизации можно коррелировать с их способностью образовывать соответствующий карбкатион.

Максимальная скорость поглощения синтез-газа мала для первичных и вторичных спиртов и высока для третичных спиртов и бензидового спирта (табл. IV. 9). Важным исключением из этого правила является высокая активность метанола. Вендер проверил

ординированный метанол [4]:



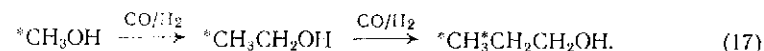
Различные наблюдения привели Цизке к предположению, что гомологизация проходит через дегидратацию спиртов в алкены, которые затем карбонилируются по реакции типа гидроформилирования [56]. Эта гипотеза подтверждается тем фактом, что трет-бутанол в условиях гомологизации превращается в 3-метилбутанол, а не в неонентильный спирт, как можно было ожидать



Этот результат можно легко объяснить промежуточным образованием изобутена и его гидроформилированием по правилу Кельмана [60].

[При внедрении изобутена в связь Co—H (ключевая стадия гидроформилирования) электронные факторы, особенно в полярных средах, должны благоприятствовать присоединению атома H карбонилгидридного комплекса к метиленовой группе алкена в соответствии с правилом В. В. Марковникова. Однако две метильные группы при атоме C, к которому должен присоединиться комплексный анион $\text{Co}(\text{CO})_4^-$, стерически препятствуют такому направлению реакции. — Примеч. ред.]

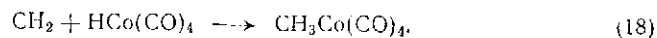
Проведенные Бернсом эксперименты с метанолом, меченным изотопом ^{14}C , показали, что в условиях гомологизации углеродный атом этанола в положении 2 сохраняет радиоактивность на 100%. Однако в пропанол-1, который образовывался в небольших количествах при гомологизации этанола, атомы углерода в положениях 2 и 3 были одинаково радиоактивны:



Эти результаты свидетельствуют об образовании при гомологизации этанола симметричного интермедиата, которым, очевидно, является этилен [61].

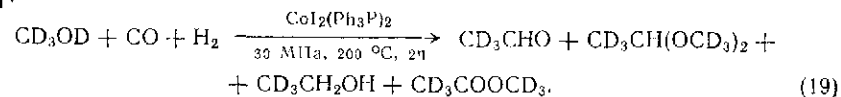
Механизм, включающий дегидратацию, представляется разумным только для реакции гомологизации спиртов, имеющих водород в β -положении относительно гидроксильной группы, а для таких спиртов как метанол и бензиловый возникают затруднения с его применением. Цизке допустил, что в этих случаях промежуточно образуются карбен и фенилкарбен [56]. Детального описа-

ния хода процесса дано не было, но механизм можно представить уравнением



Последующие стадии реакции могут идти в соответствии с уравнениями (13) и (14), и, кроме того, можно представить себе образование в качестве интермедиатов комплексов с карбеновой или мостиковой метиленовой группировкой. Недавно сообщалось о карбонилировании метиленовой группы комплекса $\text{Fe}_2(\mu\text{-CH}_2)(\text{CO})_8$ в присутствии спиртов с образованием алкилацетатов [62].

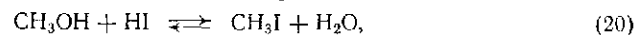
Если бы механизм, включающий метиленовые интермедиаты, действовал, то гомологизация полностью дейтерированного метанола привела бы к образованию C_2 -продуктов, в которых произошел водородный обмен в метильной группе. Однако, группа CD_3 исходного метанола не затрагивается в продолжение всей реакции и может быть обнаружена в продуктах — ацетальдегиде, диметилацетале ацетальдегида, этаноле и метилацетате, что вполне определенно установлено газовой хроматографией и масс-спектрометрией [63]:



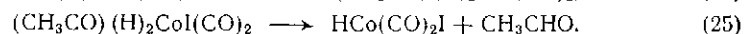
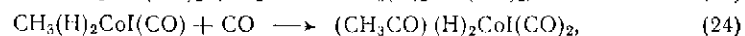
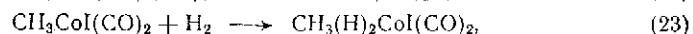
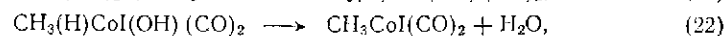
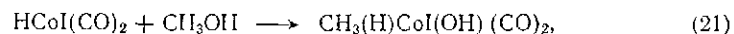
Отсутствие дейтеро-водородного обмена делает механизм, предполагающий образование метиленовых интермедиатов, весьма неправдоподобным.

IV.2.3.2. Кобальтовые катализаторы, промотированные иодом

Роль иодсодержащего промотора в гомологизации метанола остается пока неясной. В литературе, описывающей метилиодид как интермедиат, образующийся в условиях реакции

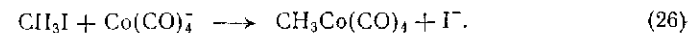


можно найти находящиеся в противоречии работы. Берти и др. исключили возможность образования промежуточного метилиодида, поскольку он не вступает в гомологизацию в безводном бензоле, как отмечалось выше [17]. Основываясь на данных Мицороки и др. [64] по катализируемому кобальтом карбонилированию метанола в уксусную кислоту, Барман и др. [5] предположили, что активирующее действие иода обусловлено не образованием метилиодида. Оно было объяснено лабильностью координационной сферы карбониллов кобальта подными лигандами, и была предложена такая последовательность реакций:

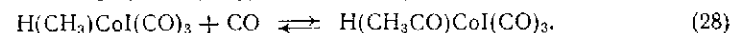
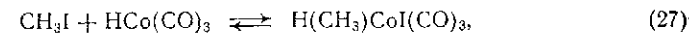


Наиболее медленной стадией является разрыв связи C—O в метаноле и его окислительное присоединение к атому кобальта. Примеров такого процесса в химии переходных металлов нет. Каталитический цикл включает в себя далее элиминирование воды, окислительное присоединение водорода, внедрение CO и элиминирование ацетальдегида [5].

Вендер [4], Претцер [25] и (в более ранней публикации) Мицороки [30] высказывали предположение о метилиодиде как интермедиате. Соответственно, Слокумом [1] и Претцером [25] была предложена гипотеза нуклеофильной атаки метилиодида на $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ в процессе типа $\text{S}_\text{N}2$, согласно уравнению



В недавней работе Унвари и др. [65] сообщалось о соответствующей стехиометрической реакции метилиодида с $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ в метаноле при комнатной температуре. При обработке HCl образовывался ацетальдегид, который выделяли с выходом 55% в виде динитрофенилгидразона:



Предположение об окислительном присоединении метилиодида к координационно ненасыщенному карбонилу кобальта согласно (27) было высказано Вендером. Внедрение CO ведет к образованию ацетильного производного (28), которое, как полагают, гидрируется гидрокарбонилем кобальта или водородом с образованием ацетальдегида [4]. Известны [66, 67] многочисленные примеры окислительного присоединения метилиодида к комплексам переходных металлов с электронной конфигурацией d^8 [например, родий(I), иридий(I)]. Для карбонилирования метанола было найдено, что скорость процесса определяется стадией окислительного присоединения метилиодида к родию(I) [68].

Результаты, полученные Рёпером и Ловеничем, также говорят в пользу промежуточного образования метилиодида при гидрокарбонилировании метанола. В экспериментах с реагентами, мечеными дейтерием, удалось показать, что в смеси метанол + метилиодид в соотношении 4:1 за короткое время метилиодид селективно вступает в реакцию гидрокарбонилирования.

Предположение об образовании алкилиодидов позволяет объяснить также заметную разницу между реакционной способностью метанола и этанола в гомологизации спиртов. Недавно показано, что метилиодид реагирует значительно быстрее при окислительном присоединении к родию(I), чем этилиодид [69].

Было показано, что лиганды, например фосфины, могут сильно влиять на гомологизацию. В связи с этим представляется вероятным, что реагирующие лиганды координируются при атоме металла в ходе каталитического цикла. Основываясь на этом предположении и на том наблюдении, что наилучшие результаты были

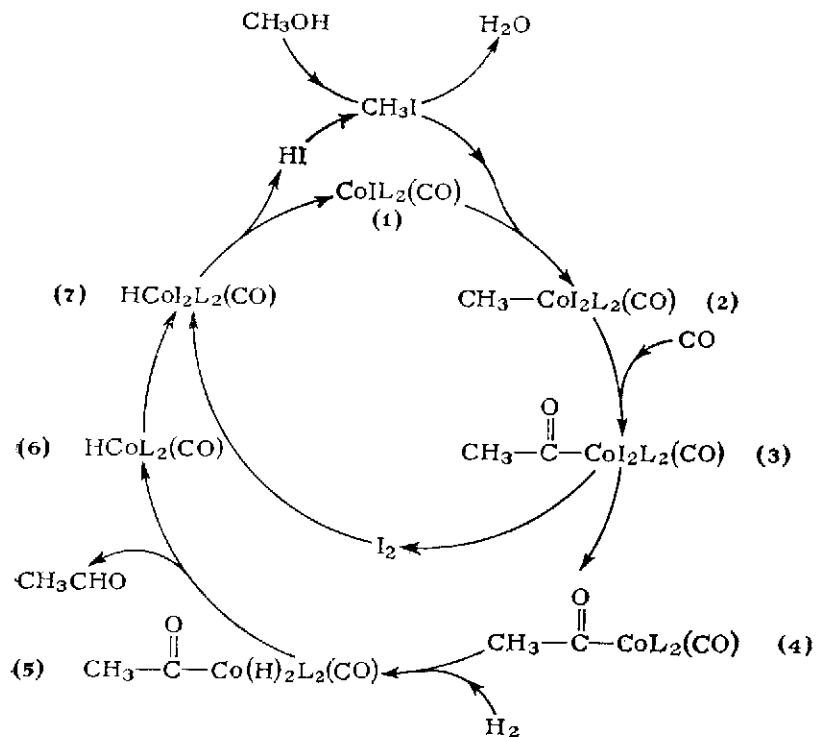


Схема IV. 2.

получены при соотношении кобальт:фосфин:йод равном 1:2:2, Рёпер и Ловенич предложили механизм, представленный на схеме IV. 2.

Окислительное присоединение метилонида к координационно ненасыщенному соединению кобальта(I) [комплекс (1)] дает метильный комплекс (2), в который внедряется CO, возможно путем миграции метила. Элиминирование иода ацетильным комплексом (3) и окислительное присоединение водорода (4) дают комплекс (5). Восстановительное отщепление ацетальдегида приводит к ненасыщенному комплексу (6), который окислительно присоединяет йод. Каталитический цикл завершается отщеплением от (7) иодоводорода, который расходуется на реакцию с метанолом, давая метилиодид.

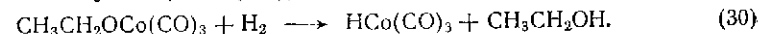
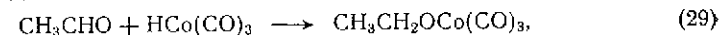
Предложенный механизм основан на реакциях частиц, содержащих кобальт(I) и кобальт(III), которые известны так же хорошо, как реакции их родиевых и иридиевых аналогов [70—76]. Процесс контролируется каталитическими количествами метилионида, иодоводорода и иода, что подчеркивает многофункциональную роль промотора. Образование побочных продуктов также может быть объяснено этим механизмом. Так, от комплекса (3) может отщепляться ацетилюидид, а гидролиз (сольволиз) может

вести к образованию уксусной кислоты, метилацетату или этилацетату. Образование ацетатов возможно также при сольволизе ацетильных комплексов (3), (4) и (5). Метан может образовываться через элиминирование иода от (2), присоединение водорода и, наконец, элиминирование метана.

Лишь недавно опубликован механизм катализируемого родием синтеза уксусного ангидрида с предположением об интермедиатах, аналогичных (1), (2) и (3) [77].

IV.2.3.3. Гидрирование ацетальдегида в этанол

Большинство авторов рассматривает ацетальдегид как первичный продукт гидрокарбонилирования метанола, который при определенных условиях реакции и составе каталитической системы может гидрироваться с образованием этанола. Способность гидрокарбонили кобальта восстанавливать альдегиды до спиртов в присутствии синтез-газа в гомогенных условиях была установлена Вендером и др. в 1950 г. [78]. Был предложен механизм, соответствующий уравнениям (29) и (30), включающий этоксицобальтовое производное:



Для объяснения активации водорода была введена гипотеза о дигидридном комплексе $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCo}(\text{H})_2(\text{CO})_3$ [4, 79], и в качестве интермедиата был принят гидроксиэтильный комплекс $\text{CH}_3\text{CHCo}(\text{CO})_3$.



Примечательно, что скорость реакции изменяется обратно пропорционально давлению оксида углерода, что наводит на предположение о существовании координационно ненасыщенных кобальтовых интермедиатов.

[Роль координационно ненасыщенных соединений («копенсов» по В. Ю. Ганкину) как активных интермедиатов и носителей цепей в ценных реакциях без участия свободных радикалов впервые и наиболее последовательно изучена в работах В. Ю. Ганкина (см. Ганкин В. Ю., Гуревич Г. С. Технология оксосинтеза. — Л.: Химия, 1981.) — Примеч. ред.]

Увеличение количества добавляемых иодных промоторов ускоряет гидрокарбонилирование метанола, но в то же время ослабляет гидрирующую способность кобальтовых катализаторов. Чтобы получить в этих условиях высокий выход этанола, необходимо добавить катализаторы, которые в присутствии иода проявляют высокую активность в реакции гидрирования. Как отмечалось выше, наиболее подходят для этой цели соединения рутения. Подробных данных относительно участвующих в этом процессе интермедиатов не имеется, однако хорошо известно, что алифатические альдегиды можно гидрировать в спирты, используя в качестве катализатора комплексы типа $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$. Сообща-

Гомологизация метанола в присутствии $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{NMe}_3$ [83]Условия: 0,17 моль/л $\text{Fe}(\text{CO})_5$, 16,7 моль/л MeOH ; 200 °С; 27 МПа; $\text{CO} : \text{H}_2 = 2 : 1$.

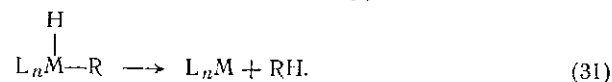
Время, ч	Концентрация, моль/л			Молярный состав абгаза, %			
	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}$	EtOH	NMe_3	H_2	CO	CH_4	CO_2
0*	0	0	3,3	33	67	0	0
0	0,16	0,01	0,15	33	64	0,5	1,9
20	0,12	0,73	0,32	33	30	17	20
54	0,01	0,95	1,8	30	13	26	31
91	0	0,99	2,1	—	—	—	—

* При комнатной температуре.

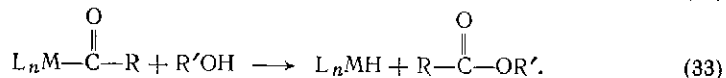
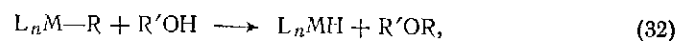
лось, что число оборотов катализатора в этой системе может превышать 50 000 [81, 82]. В качестве промежуточных соединений, по-видимому, можно рассматривать координационные соединения рутения(II), например катионный комплекс $\text{RuH}(\text{L}_2)_2(\text{MeOH})^+$ [82, 83].

IV.2.3.4. Образование побочных продуктов

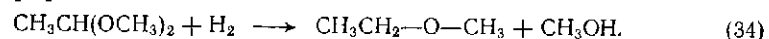
Наблюдаемое распределение продуктов, образующихся при гомологизации метанола, можно вывести из рассмотрения стадий, катализируемых комплексами металлов или кислотами [5]. Образование таких побочных продуктов, как алканы, можно объяснить восстановительным элиминированием согласно уравнению



Кислоты, простые и сложные эфиры могут образовываться вследствие нуклеофильной атаки спиртов или воды на алкильные или ацильные комплексы:



Следует ожидать катализируемого кислотами образования простых и сложных эфиров, а также продуктов конденсации альдегидов. Кроме того, за счет каталитического гидрирования ацеталей могут образовываться простые эфиры, например метилэтиловый эфир [1]:



IV.3. ДРУГИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

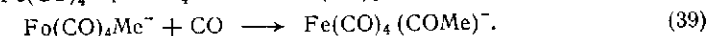
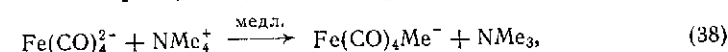
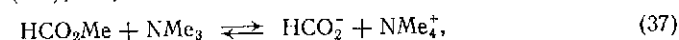
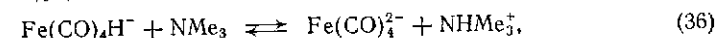
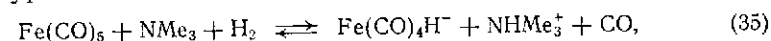
Кроме кобальта в качестве катализаторов гомологизации метанола испытывались также и другие металлы [26]. Более подробные исследования выполнены для железа [85], рутения [86] и родия [87], меньше данных о никеле [88], осмии, иридии и палладии [5].

IV.3.1. ЖЕЛЕЗНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Условия гомологизации метанола, катализируемой железосодержащими катализаторами, значительно отличаются от условий для систем, обсуждавшихся выше. Катализатор, состоящий из $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{NMe}_3$, ведет к образованию диоксида углерода в качестве побочного продукта, а не воды, как другие каталитические системы [85], то есть процесс идет согласно уравнению (3). Активность катализатора мала, и необходимы длительные времена ре-

акции (табл. IV. 10). Вместе с тем этанол образуется весьма селективно, и единственным существенным побочным продуктом является метан. В растворе обнаруживали также воду, метилформат, этилформат и ацетальдегид. Однако концентрации этих веществ достигали стационарных значений, и поэтому они не рассматривались как побочные продукты.

Был предложен механизм процесса, включающий $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}^-$ и сверхнуклеофильный $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$, который алкилируется NMe_4^+ , как показано уравнениями



Образующийся метильный комплекс после миграции метила и внедрения CO (39) при реакции с $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}^-$ отщепляет ацетальдегид с образованием $\text{Fe}_2(\text{CO})_8^{2-}$. Эта интересная реакция значительно отличается от процесса, катализируемого кобальтом; привлекает экономное расходование водорода, однако согласно имеющимся в настоящее время данным, могут быть достигнуты лишь ограниченная степень превращения метанола и малые числа оборота катализатора.

IV.3.2. РУТЕНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Гомологизацию метанола, катализируемую рутением, изучали Брака и др. [86, 89, 90]. Была выявлена активность таких каталитических систем, как $\text{Ru}(\text{acac})_3 + \text{NaI}$ и $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2 + \text{NaI}$. В отличие от кобальтовых катализаторов, в отсутствие ионид-иона

Гомологизация метанола в присутствии рутениевых катализаторов [89]

Условия: 0,8 моль MeOH; $[Ru]=1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $I^- : Ru=4-12$; 200 °C; 15 МПа; CO : H₂ от 1 : 1 до 2 : 1.

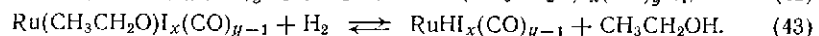
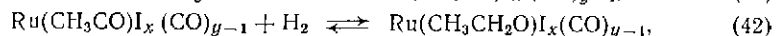
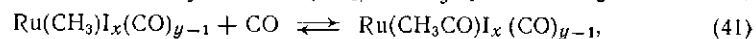
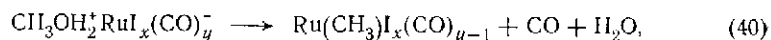
Катализатор	Степень превращения метанола, %	Молярная селективность превращения метанола, %			
		в EtOH	в Me ₂ OH	в MeOEt	в CH ₄ + C ₂ H ₆
Ru(acac) ₃ + NaI	30	22	26	8	23
Ru(CO) ₄ I ₂ + NaI	34	9,5	42	15	29
Ru(C ₂ H ₅) ₂ (CO) ₃ Cl + MeI	66	8,3	65	4,2	9,7
Ru(CO) ₄ I ₂ + NaI *	53	34	2	24	3,5

* 0,38 моль MeOH; 0,2 моль AcOMe; $[Ru]=3 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

реакция не идет и необходим донор протонов. Как видно из данных табл. IV. 11, реакция высокоселективна относительно продуктов C₂ и более тяжелые продукты не образуются. Однако вследствие высокой гидрирующей активности рутения в значительных количествах образуются такие побочные продукты как метан и этан, а также диметилловый эфир. В результате общий выход этанола ограничен.

Установлено также, что эти же каталитические системы активны в реакциях гомологизации и карбонилирования простых и сложных эфиров.

Обнаруженный в выделенном катализаторе комплекс NaRuI₃(CO)₃, необходимость в доноре протонов, сильное промотирующее действие NaI и повышение скорости реакции в полярных растворителях явились обоснованием для механизма процесса, описываемого уравнениями



Метанол протонируется и образует ионную пару с анионом иодидкарбонила рутения. Дегидратация и замещение по механизму S_N2 приводит к метильному комплексу, который в результате внедрения оксида углерода превращается в ацетильный интермедиат, восстанавливающийся в алкоксипроизводное. Процесс завершается стадией гидрирования алкоксипроизводного, в которой образуется этанол.

IV. 3.3. РОДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Имеется несколько сообщений об использовании родия при гомологизации метанола, хотя наиболее изучено действие этого металла в родственной реакции — карбонилировании метанола.

Гомологизация метанола богатым водородом синтез-газом в присутствии родиевых катализаторов [87]

Условия: 1 моль MeOH, 1 моль H₂O, 80 ммоль CH₃I, 0,4 ммоль RhCl₃ · 3H₂O; 12 МПа; 110 °C; 5 ч

Отношение H ₂ /CO	Степень превращения	Выход (в расчете на CO), %					
		AcH	EtOH	MeOEt	AcOMe	AcOEt	AcOH
2,5	55	3,2	0,04	0	29	0,6	22
5	55	0,4	8,6	1,4	25	2,4	17
10	65	0	20	6,1	29	2,6	7,6
40	43	5,8	21	13	4,5	Следы	0
60	44	5,9	21	15	2,2	0	0

Примечательна экстремальная селективность родиевого катализатора при карбонилировании, и даже при использовании смеси H₂/CO (1 : 1) наблюдается селективное образование уксусной кислоты и практически отсутствуют побочные продукты гидрокарбонилирования, такие как этанол и ацетальдегид [68].

Соответственно, Делюзарх и др. в опытах с такими катализаторами как Rh₄(CO)₁₂ и Rh₆(CO)₁₆ наблюдали в большей мере образование ацетатов, чем этанола, хотя использовали богатый водородом синтез-газ [26].

Применяя известную каталитическую систему процесса фирмы Monsanto и синтез-газ, чрезвычайно богатый водородом, Дюма и др. сумели направить реакцию в сторону образования этанола [87]. Как показано в табл. IV. 12, при H₂/CO = 60 : 1 уксусной кислоты в продуктах нет и образуется лишь небольшое количество ацетатов. В основном образуются этанол и ацетальдегид, а также в соизмеримых количествах метилэтиловый эфир. К сожалению, Дюма и др. относили выходы и степень превращения к оксиду углерода, а не к метанолу, что затрудняет сопоставление показателей этого интересного процесса с показателями, полученными для других каталитических систем.

Дюма и др. предложили механизм, включающий стадии образования метилнодида, окислительного присоединения к родию, внедрения CO, окислительного присоединения водорода и элиминирования альдегида, согласующийся с принятым механизмом карбонилирования метанола [58] и гидроформилирования олефинов [74].

[См. также обзор: Bahrman H., Lipps W., Cornills B. // Chemisch-Zeitung. — 1982. — Bd. 106. — S. 249. — Примеч. ред.]

IV.4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многочисленными исследованиями подтверждается, что гомологизация метанола — весьма многообещающий процесс получения

кислородсодержащих химических веществ C_2 . Обзор текущей литературы демонстрирует значительные усилия, которые прилагаются для увеличения выхода и селективности этой, основанной на синтез-газе, реакции. Обнаружено сложное влияние состава катализатора и условий реакции, и хотя реакция полностью еще не изучена, последние результаты говорят о том, что ее механизм близок к механизму карбонилирования метанола.

Глава V

РЕАКЦИИ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ И КАРБОНИЛИРОВАНИЯ

V.1. ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ И КАРБОНИЛИРОВАНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

V.1.1. ВВЕДЕНИЕ

Карбонилирование реакционноспособных органических веществ ввиду его широкого промышленного использования вплоть до последнего времени оставалось главным объектом катализа с участием оксида углерода [1].

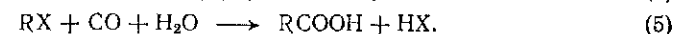
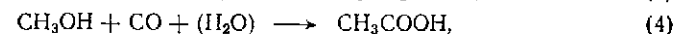
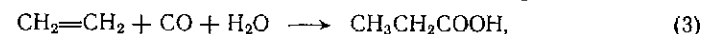
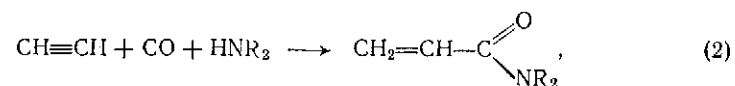
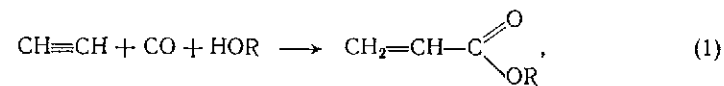
[Трудно согласиться с этим утверждением полностью, если учесть масштабы использования оксида углерода в производстве метанола, а также значимость продукта этого синтеза в наши дни. Совершенствованию производства метанола, в том числе синтезу новых поколений катализаторов и изучению механизма их действия, посвящены усилия большого отряда специалистов по катализу.— *Примеч. ред.*]

Мы ограничим наше обсуждение карбонилированием ненасыщенных углеводородов, поскольку прямое карбонилирование органических галогенидов или аналогично активированных органических соединений используется главным образом в тонком органическом синтезе (исключение составляет метанол) [2, 3].

Этот класс реакций, в которых углеродная цепь молекулы увеличивается только на один углеродный атом, может быть разделен на три основные группы.

1. Так называемый синтез Релле, который включает реакцию оксида углерода с ненасыщенными соединениями или соединениями с активной связью $C-X$ (где $X=OH, OR$, галоген и т. п.), с последующей нуклеофильной атакой реагента, содержащего подвижный атом H , и приводит к образованию производных карбоновой кислоты.

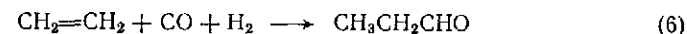
Существует широкое множество приложений таких реакций; наиболее важными являются



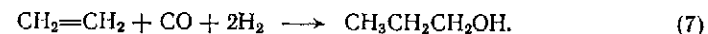
Здесь X — галоген.

Разумеется, существует целый ряд реагентов и кроме ацетилена, алкенов и спиртов, которые могут выступать в качестве исходных веществ, — это эфиры, эпоксиды, ацетали, лактоны, алкил- или даже арилгалогениды; а в качестве нуклеофилов можно взять воду, спирты, аммиак, амины, меркаптаны и анионы карбоновых кислот.

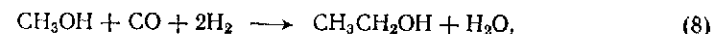
2. Так называемое гидроформилирование, т. е. реакция ненасыщенного углеводорода с оксидом углерода и водородом с образованием альдегида:



или, в частном случае, предполагающем наличие условий для гидрирования, — с образованием спирта:

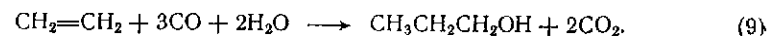


3. На границе между этим частным случаем гидроформилирования и синтезом Релле находится так называемая гомологизация спирта:

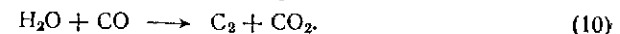


которая по своему механизму отличается от обеих упомянутых реакций.

В сущности, разновидностью гидроформилирования можно считать также взаимодействие ненасыщенного субстрата с оксидом углерода и водой, как, например, это происходит при реакции алкена, катализируемой $Fe(CO)_5$ в щелочной среде (так называемое гидроформилирование по Релле):



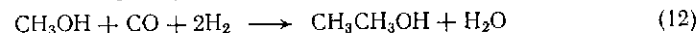
В этом специфическом случае вода поставляет необходимый для гидрирования водород, а оксид углерода служит акцептором кислорода. Как следствие, по аналогии с карбонилированием органической части, эта же каталитическая система катализирует также восстановление воды в гомогенной фазе:



В последние годы эта реакция явилась объектом обширного ряда исследований [4].

[Исследования в области катализаторов гомогенной конверсии водяного газа во многом были инициированы работой Ю. И. Ермакова, В. А. Лихолобова и В. Н. Зудина (Кинетика и катализ. — 1977. — Т. 18 — С. 524), обнаруживших способность некоторых комплексов палладия в присутствии сильных кислот катализировать эту реакцию в мягких условиях. — *Примеч. ред.*]

Поскольку реакции



принадлежат к области гомологизации метанола, в этом разделе они не рассматриваются, но с точки зрения механизма они близки к обсуждаемому классу превращений.

V.1.2. ХИМИЯ СИНТЕЗА РЕППЕ

Одно из двух важнейших технических достижений в области гомогенно катализируемых реакций карбонилирования было сделано в Германии в конце 30-х — начале 40-х годов. В этот период В. Реппе из фирмы I. G. Farben открыл, что карбонильные комплексы металлов VIII группы способны катализировать ряд реакций карбонилирования, включающих алкины, алкены или спирты в качестве исходных веществ и приводящих, в зависимости от участвующего в них дополнительного реагента, к образованию либо карбоновых кислот (если этим реагентом является вода), либо их производных (если реагентом является спирт или амин) [1—3, 5, 6]. Во введении были приведены некоторые примеры соответствующих реакций по Реппе, важнейшие из которых — карбонилирование алкинов, алкенов и спиртов.

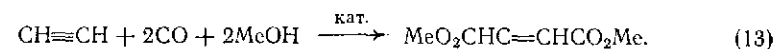
Мы рассмотрим подробно лишь первые два вида реакций.

V.1.2.1. Карбонилирование алкинов

Когда водно-органический раствор ацетиленов обрабатывают оксидом углерода при 150°C и 3 МПа в присутствии каталитических количеств Ni(CO)₄, с селективностью около 90 % образуется акриловая кислота. В присутствии спиртов образуется соответствующий эфир акриловой кислоты с селективностью примерно 85 %. Интересно, что при реакции метилацетилена в метаноле главным продуктом (≈ 80 %) является метилметакрилат. Наиболее предпочтительны катализаторы на основе никеля, хотя карбонильные комплексы других металлов VIII группы, например Fe(CO)₅, тоже катализируют эти реакции.

Основная масса работ концентрируется вокруг никелевых катализаторов, но и палладиевые комплексы вызывают большой интерес. Например, сообщалось, что PdBr₂[P(OPh)₃]₂ в присутствии хлорной кислоты активно катализирует метоксикарбонилирование ацетилена, при котором в мягких условиях с селективностью 95 %

получают метилакрилат. Система PdCP₂ + тиокарбамид (NH₂CSNH₂) катализирует при нормальных условиях метоксикарбонилирование ацетилена в диметилмалеат с селективностью 90 %:



[Каталитические свойства комплексов палладия в реакциях карбонилирования ацетилена подробно исследованы в СССР. (см. обзор: Темкин О. П., Брук Л. Г. и др. // Хим. пром. — 1983. — № 5. — С. 22). — *Примеч. ред.*]

Предполагаемые каталитические циклы для моно- и дикарбонилирования ацетилена изображены на схемах V.1 и V.2.

[Автор чрезмерно упрощает ситуацию, четко разделяя механизмы моно- и дикарбонилирования ацетилена. Работами О. Н. Темкина и соотр. установлено, что акрилат (акриловая кислота) может образоваться в растворах комплексов палладия как через гидридный интермедиат (схема V.1), так и через карбалкок-силатный интермедиат (схема V.2) (см. обзор: Темкин О. Н. и др. // Гомогенное окисление: Тр. института орг. катализа и электрохимии АН КазССР. — 1978. — Т. 17. — С. 3). Основные стадии этого механизма химически промоделированы, выделены отдельные промежуточно образующиеся комплексы. Кинетические данные также согласуются с так называемым «алкогольным» механизмом (см. Жур-Лебедь Л. Н. и др. // Кинетика и катализ. — 1974. — Т. 15. С. 537; Мехрякова Н. Г. и др. // Там же. — 1979. — Т. 20. — С. 629). Продукты моно- и дикарбонилирования, окислительного и неокислительного карбонилирования могут получаться в одних и тех же условиях и иметь ряд общих интермедиатов. — *Примеч. ред.*]

В настоящее время промышленное применение катализируемого палладием карбонилирования отсутствует или невелико; каталитические системы на основе никеля для получения акриловой кислоты и ее эфиров, в частности метилметакрилата, еще используют в промышленном масштабе, особенно в ФРГ и странах Восточной Европы.

Наиболее крупными являются каталитический процесс фирмы BASF для получения акриловой кислоты (в ФРГ; мощность установки 130 000 т/год) и полукаталитический процесс фирмы Rohm and Haas, также для получения акриловой кислоты (в США, Дир Парк, Техас; мощность установки 180 000 т/год).

В процессе фирмы BASF (который обеспечивает выход в расчете на ацетилен 90 % и в расчете на СО 85 %) реакцию проводят с СО и H₂O при 4,0—5,5 МПа и температуре 480—205°C в растворе тетрагидрофурана. Каталитическая система содержит NiBr₂ и CuI и ввиду очень малых применяемых количеств не регенерируется.

В процессе фирмы Rohm and Haas синтез начинается со стехиометрического взаимодействия между ацетиленом, водой и Ni(CO)₄ при 35—55°C в присутствии кислоты и растворителя — метилэтилкетона. После начала реакции добавляют ацетилен, оксид углерода и воду, чтобы инициировать каталитический процесс. Лишь 65—85 % необходимого для синтеза акриловой кислоты оксида углерода поступает из газа, остальное берется из Ni(CO)₄.

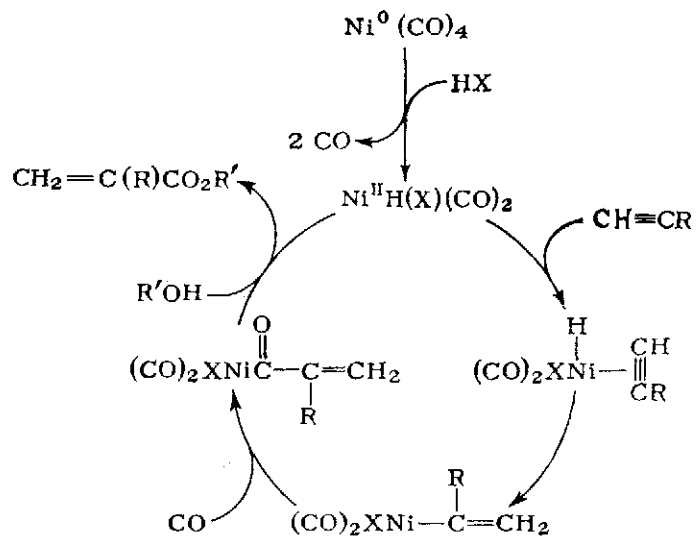


Схема V. 1. Карбонилирование алкинов, катализируемое никелем.

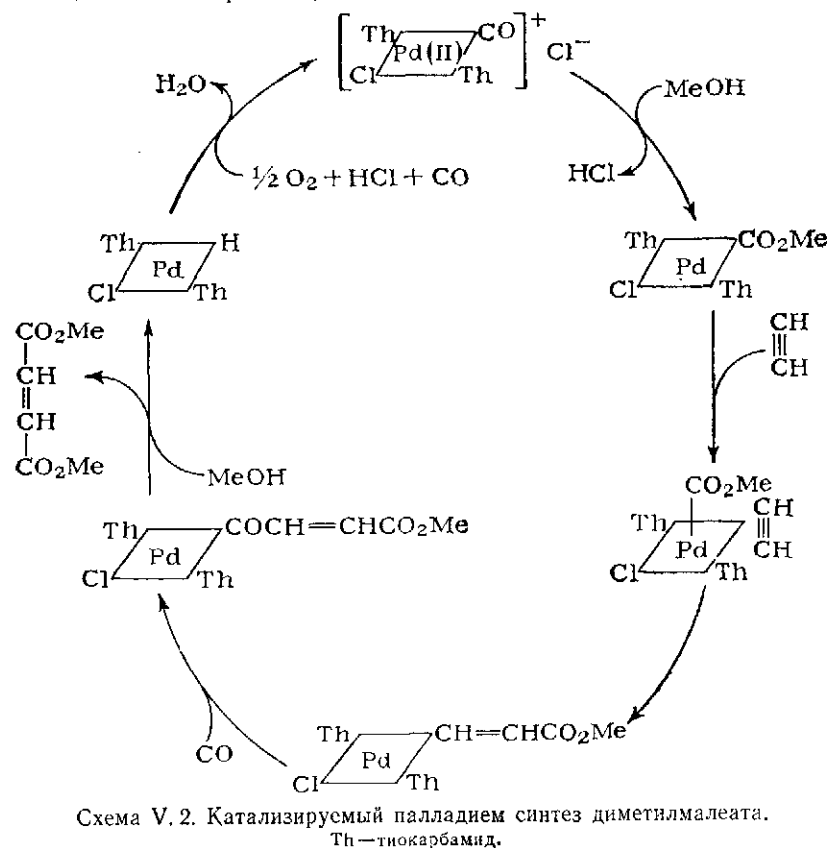


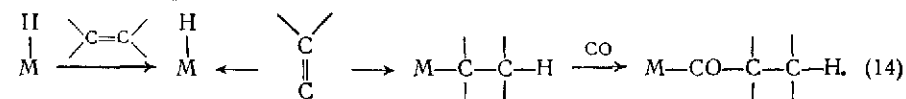
Схема V. 2. Катализируемый палладием синтез диметилмалеата.
Th—тиокарбамид.

V.1.2.2. Карбонилирование алкенов

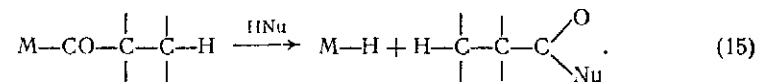
В то время как никель наиболее подходит в качестве катализатора для карбонилирования алкинов, для карбонилирования алкенов предпочтительны катализаторы на основе кобальта, родия, железа, рутения и палладия.

[Активность катализаторов сильно зависит от растворителя, природы стабилизирующего лиганда и ацидолиганда в исходном соединении. При прочих равных условиях наиболее активны катализаторы, содержащие палладий. В растворах хлорида палладия и трифенилфосфина в ацетоне гидроксокарбоксихлорирование 1-нонена протекает при атмосферном давлении с высокой скоростью (см. Белецкая И. П. и др. // Изв. АН СССР, сер. хим. — 1984. — С. 2291). В карбонилировании алкенов активны и стабильны также нанесенные палладиевые катализаторы. Описано их применение для синтеза пропионовой, а также масляной и валериановой кислот из этилена, пропена и 1-бутена соответственно. В качестве носителей могут быть использованы активный уголь, силикагели, цеолиты, в том числе и высококремнеземные (см. Липидус А. Л., Пирожков С. Д., Шарипова А. Р., Пузицкий К. В. // Изв. АН СССР, сер. хим. — 1979. — С. 379; Миначев Х. М., Липидус А. Л., Пирожков С. Д. и др. // Там же. — 1982. — С. 2304; 1983. — С. 142). — Примеч. ред.]

Общими промежуточными соединениями являются комплексы со связью ацил — металл, образующиеся в результате последовательной миграции лигандов:

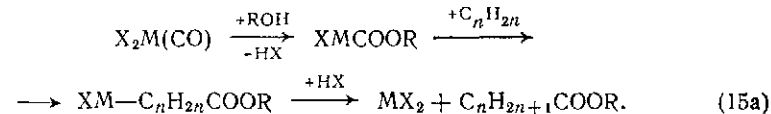


Образование продукта можно представить как результат нуклеофильной атаки на карбонильный атом С ацильного производного металла с одновременной — в случае нуклеофилов типа HNu, т. е. H₂O, HOR, H₂NR и т. п., — регенерацией гидридного комплекса металла:



Здесь Nu — OH, OR, NHR и т. п.

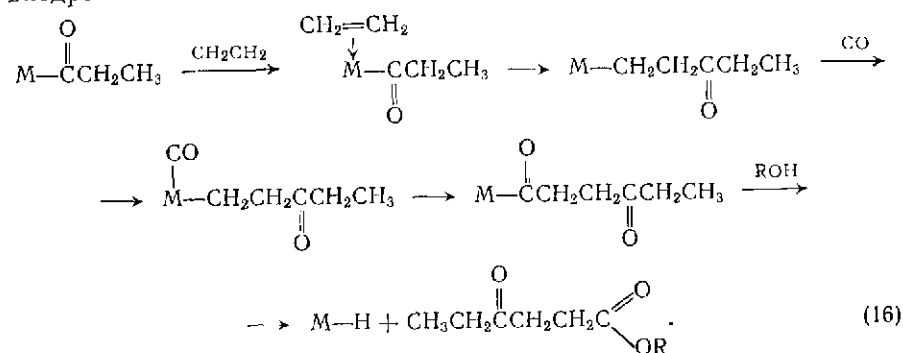
[Карбонилирование алкенов может осуществляться также через промежуточное образование эфира металлкарбоновой кислоты и внедрение алкена по связи M—COOR:



В работе Toniolo (Toniolo L. // Proc. 2-nd ISHC. — Düsseldorf, 1980. — P. 84), показано, что в условиях карбалькоксилирования пропена в метаноле в присутствии (PPh₃)₂PdCl₂ образуются комплексы (C₃H₇CO)PdCl(L)₂ и (CH₃OOC)PdCl(L)₂; т. е. возможны оба механизма реакции. — Примеч. ред.]

Карбонилирование алкенов не всегда протекает столь просто; так, карбонилирование этилена в растворе спирта в присутствии палладиевого или никелевого катализатора может привести к эфиру γ-кетокaproновой кислоты (в дополнение к ожидаемому

пропионовому эфиру). Образование γ -кетокaproнового эфира можно объяснить на основе такой последовательности реакций внедрения:



Эта последовательность очень близка к приведенной на схеме V.2 для синтеза диметилмалеата в присутствии палладиевого катализатора.

Наиболее внушительным примером крупномасштабной реализации синтеза Реппе является производство пропионовой кислоты из этилена. Оно осуществляется фирмой BASF (установка мощностью 30 000 т/год) при 24 МПа и 280 °С с катализатором Ni(CO)₄. Имеются сообщения об осуществляемом в мягких условиях процессе с родиевым катализатором (фирма Monsanto).

[Существуют два пути производства пропионовой кислоты на базе этилена и оксида углерода. Первый включает в себя гидроформилирование этилена и последующее окисление пропионового альдегида, второй — гидрокарбосилирование этилена. Сопоставление (Szmant H. H.//Chemtech. — 1984. — P. 184) затрат только на сырье показывает, насколько второй (одностадийный) способ экономически выгоднее. Так, в случае окисления пропионового альдегида при стоимости пропионовой кислоты 35 центов за фунт, а пропионого альдегида 33 цента «выигрыш» (без учета стоимости кислорода и других производственных затрат) составит 5,2 цента на 1 фунт продукта. В случае гидрокарбосилирования при цене этилена 0,245 цента за фунт и оксида углерода 0,05 цента «выигрыш» (без учета стоимости катализатора и других затрат на переработку) составляет 11,1 цента на 1 фунт продукта. — Примеч. ред.]

V.1.3. ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ

Эта реакция открыта в конце 1930-х годов Отто Роеленом из фирмы Ruhrchemie, который занимался синтезом Фишера — Тропша. Он нашел, что алкены можно превратить в альдегиды путем воздействия на них CO и H₂ в присутствии кобальтового катализатора при повышенных температурах и давлениях [7—14]. Сегодня по объему производимой продукции гидроформилирование представляет собой одну из самых значительных областей применения гомогенных катализаторов на основе переходных металлов.

[Гидроформилирование алкенов можно формально представить как реакцию, в которой по одной из связей С—Н формальдегида внедряется алкен. Изящный метод получения диалкилкетонов из алкенов, CO и молекулярного водорода, кото-

рый можно рассматривать как результат внедрения одного и того же или разных алкенов по обеим связям С—Н формальдегида, предложен в работах Ю. И. Ермакова, В. А. Лихолобова и сотр. В качестве катализатора используют гидридные комплексы палладия возникающие в результате протонирования комплексов палладия(0) в сильнокислой среде, например в трифторуксусной кислоте (см. Кинетика и катализ. — 1979. — Т. 20. — С. 805). — Примеч. ред.]

В настоящее время гидроформилированием с гомогенными кобальтовыми и родиевыми каталитическими системами ежегодно производится 4—5 млн. т альдегидов и их производных.

[Подробная информация о состоянии химии и технологии гидроформилирования содержится в книге Ганкина В. Ю., Гуревича Г. С. Технология оксосинтеза. — Л.: Химия. 1981. — Примеч. ред.]

В промышленных процессах гидроформилирования используют гомогенные системы, содержащие комплексы переходных металлов трех видов:

1) простой карбонильный комплекс кобальта Co₂(CO)₈, или, вернее, гидридокарбонильный комплекс HCo(CO)₄;

2) гидридокарбонильные комплексы, содержащие кроме CO координированный третичный фосфин [например, HCo(CO)₃PR₃],

3) гидридокарбонильные комплексы родия с координированным третичным фосфином [например, HRh(CO)₂(PR₃)₂].

При соответствующих условиях реакции относительная активность в гидроформилировании переходных металлов, легко образующих карбонильные комплексы, изменяется следующим образом:

Металл	Rh >	Co >	Ru >	Mn >	Fe >	Cr, Mo, W, Ni
Относительная активность	10 ³ —10 ⁴	1	10 ⁻²	10 ⁻⁴	10 ⁻⁶	≈ 0

Таблица V.1

Технологическая характеристика режимов гидроформилирования с кобальтовыми и родиевыми катализаторами

Показатель	Немодифицированный кобальтовый катализатор	Лигандномодифицированный катализатор	
		кобальтовый	родиевый
Температура, °С	140—180	160—200	80—120
Давление, МПа	25—35	5—10	1,5—2,5
Доля металла-катализатора (в расчете на алкен), %	0,1—1,0	0,5—1,0	10 ⁻² —10 ⁻³
Отношение продуктов нормального и изостроения	(3—4):1	(6—8):1	(10—14):1*
Состав продукта, %			
альдегиды	80	—	96
спирты	10	80	—
алканы	1	15	2
другие продукты	9	5	2

* Сырье — алкены.

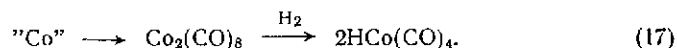
В табл. V.1 охарактеризованы технологические режимы гидроформилирования пропена с кобальтовыми и родиевыми катализаторами; близкие условия можно использовать для осуществления реакции в случае других алкенов нормального строения. В следующих разделах мы вновь сопоставим эти катализаторы.

V.1.3.1. Немодифицированные кобальткарбонильные системы

Процессы с использованием в качестве катализатора немодифицированного комплекса $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, который может образовываться непосредственно в условиях каталитического синтеза, были первыми осуществленными в промышленности в конце 1940-х годов, и они же обеспечивают сегодня более 80 % суммарной мощности установок гидроформилирования.

Обычно температура реакции лежит в пределах 110—180 °С, давление 20—35 МПа, кобальт вводят в реактор в виде ацетата или формиата кобальта (II), $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ или даже в виде металлического кобальта.

Процесс активации катализатора представляется уравнением



Независимо от формы, в которой кобальт вводят в систему, истинным катализатором реакции, образующимся непосредственно в условиях процесса, является гидрид $\text{HCo}(\text{CO})_4$. Каталитические циклы приведены на схеме V.3.

При рассмотрении этих циклов заслуживает обсуждения вопрос о зависимости селективности гидроформилирования от направления присоединения гидридного комплекса к алкену: при обычных условиях гидроформилирования изомеризация координированного алкена протекает быстрее целевой реакции, и, следовательно, направление начального присоединения гидридного атома оказывает лишь вторичное влияние на соотношение изо- и нормальных изомеров образующихся альдегидов.

На основании простых стерических соображений можно утверждать, что в случае комплекса кобальта должен преобладать π -комплекс с терминальным алкеном, и по этой причине даже при быстрой изомеризации всегда образуются преимущественно α - и β -альдегиды.

В отсутствие миграции двойной связи водород металла может присоединяться как к α -, так и к β -углероду. По соображениям, связанным с электронными факторами, можно ожидать присоединения атома кобальта к β -углеродному атому с последующим образованием разветвленного продукта, поскольку металл обогащен электронами. Однако по причинам стерического характера ясно, что объемная группа металла будет преимущественно присоединяться к наименее замещенному углеродному атому, приводя, таким образом, к образованию линейного алкильного продукта.

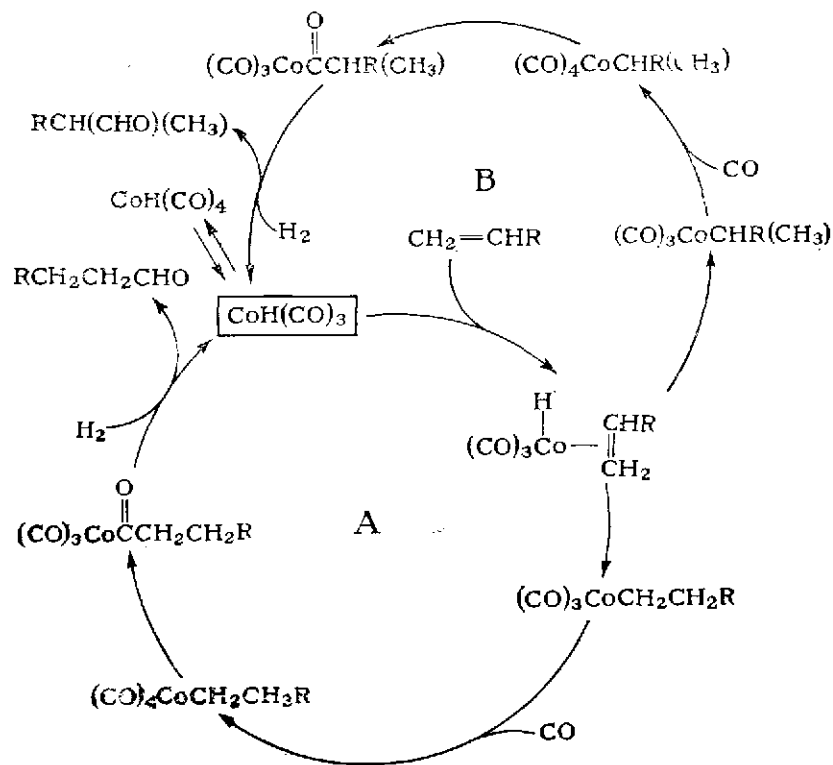


Схема V.3. Каталитические циклы гидроформилирования, катализируемого кобальтом.

Действительно, при низких температурах (0 °С) в отсутствие CO преобладают электронные факторы, тогда как в условиях гидроформилирования доминирует стерическое влияние и главным продуктом является алкильный комплекс нормального строения. Напрашивается предположение, что направление начального внедрения алкена в $\text{HCo}(\text{CO})_4$ определяет выход линейных альдегидов. Однако дело обстоит иначе, поскольку стадия внедрения CO с образованием ацильных интермедиатов оказывается наиболее существенной в отношении детерминирования линейности углеродной цепочки продуктов.

В растворах немодифицированного катализатора $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ сильнее всего влияет на соотношение продуктов нормального и изостроения парциальное давление CO. При гидроформилировании пропена увеличение парциального давления CO с 0,25 до 9 МПа при 100 °С влечет за собой увеличение соотношения н/изо почти втрое — с 1,6 до 4,4. Парциальное давление водорода оказывает лишь незначительное влияние.

Зависимость селективности реакции от парциального давления CO можно объяснить стерическими затруднениями в переходном

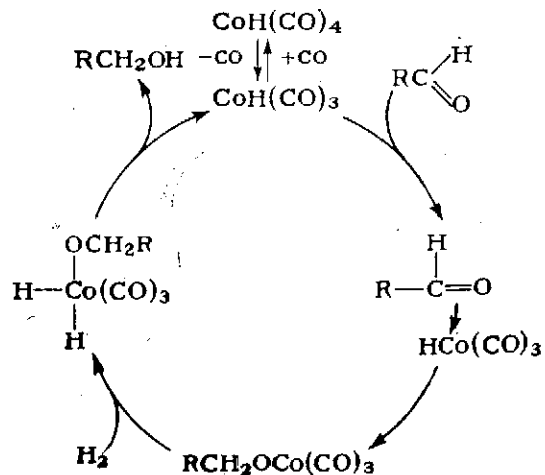
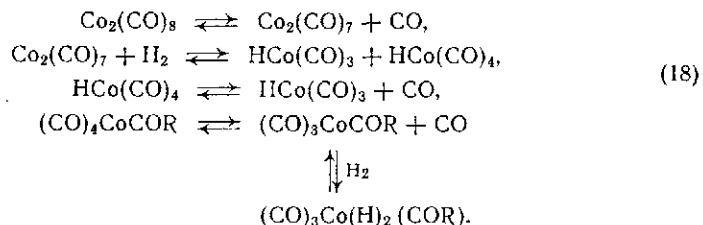


Схема V.4. Каталитический цикл гидрирования альдегидов, катализируемого кобальтом.

состоянии превращения алкильного в ацильное производное, т. е. в стадии внедрения CO (циклы А и В на схеме V.3).

Повышение парциального давления CO снижает вместе с тем общую скорость гидроформилирования. Его тормозящее влияние можно объяснить, пользуясь следующими уравнениями:



Эти равновесия являются важными этапами каталитического цикла, и все они смещаются влево при увеличении парциального давления CO.

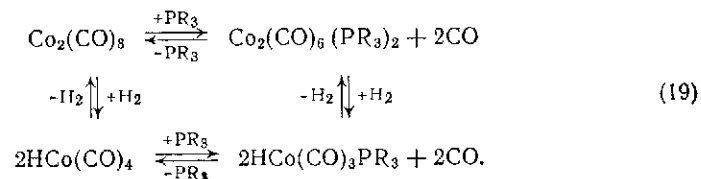
Немодифицированный комплекс $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ может действовать также как катализатор гидрирования альдегидов в спирты. Это не особенно активный катализатор, и ниже 180°C восстанавливается лишь около 10% альдегидов. Выше 250°C (давление смеси CO/H₂ около 25 МПа) наблюдается более значительное превращение в спирты. Соответствующий каталитический цикл изображен на схеме V.4. Активации катализатора соответствует, по-видимому, образование $\text{HCo}(\text{CO})_4$.

V.1.3.2. Кобальткарбонильные системы, модифицированные фосфинами

Добавление третичного фосфина, например $\text{P}(\text{Bu})_3$, приводит к возникновению более активной, по сравнению с немодифицирован-

ной катализатором, системы, работоспособной при 0,5—1 МПа в интервале между 100 и 180°C . Эта система проявляет более сильную гидрирующую активность и поэтому образуется больше спиртов, чем альдегидов. Кроме того, при использовании в качестве исходного субстрата 1-алкенов отношение н/изо обычно увеличивается вдвое по сравнению с процессом на простом немодифицированном катализаторе $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (т. е. 8 : 1 вместо 4 : 1).

Каталитической системой является, по-видимому, комплекс $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PR}_3)_2$, который, активируясь водородом, превращается в $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)$ в соответствии со следующей системой уравнений:



Каталитический цикл (схема V.5) весьма похож на описанный в разделе V.1.3.1 для $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

В этом двойном каталитическом цикле вначале алкен превращается в альдегид, а затем альдегид — в спирт. Вследствие повышения стерических трудностей, вызванных объемным третичным

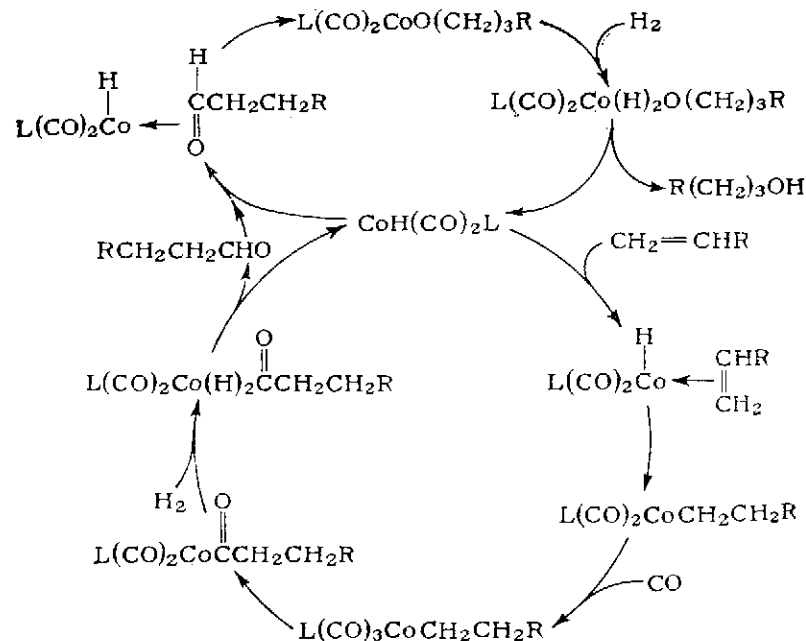


Схема V.5. Каталитические циклы гидроформилирования и гидрирования, катализируемых кобальткарбонильными комплексами, модифицированными третичными фосфинами.

фосфиновым лигандом, все стерические факторы, обсуждавшиеся в предыдущем разделе, благоприятные для образования альдегидов нормального строения, значительно усиливаются.

Одновременное усиление гидрирующей активности модифицированной системы приписывается более ярко выраженному гидриднему характеру атома Н в $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ по сравнению с $\text{HCo}(\text{CO})_4$.

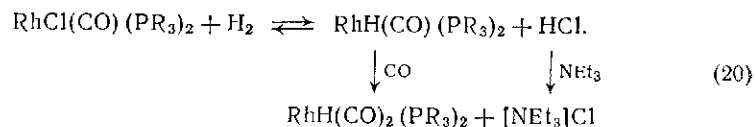
V.1.3.3. Родиевые катализаторы

Родий намного активнее как катализатор гидроформилирования, чем кобальт, и способен эффективно действовать при гораздо более низких температуре и давлении. Аналогично кобальту родий может быть введен в реакционную среду в различных формах {например, родий на носителе, Rh_2O_3 , соли родия, $\text{RhCO}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ и, наконец, $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ }.

Активная форма катализатора образуется при обычных условиях реакции $70-150^\circ\text{C}$, $5-10$ МПа, $\text{Co}:\text{H}_2 = 1:1$. В отсутствие третичного фосфина или при малых его количествах катализатором является $\text{HRh}(\text{CO})_4$, который образуется непосредственно в условиях протекающей реакции. Каталитический цикл полностью аналогичен каталитическому циклу для кобальтового катализатора $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (схема V.3), и стадией, определяющей скорость всего процесса, является гидрогенолиз ацильных производных металла.

В отличие от кобальта, родиевый катализатор проявляет малую гидрирующую активность по отношению к альдегиду (или вообще ее не проявляет), но он в 10^2-10^4 раз более активен, чем его кобальтовый аналог, в гидроформилировании. Родиевая система также весьма эффективно катализирует изомеризацию, но приводит к низкому соотношению н/изо [около 1 по сравнению с 4 при катализаторе $\text{Co}_2(\text{CO})_8$].

Наиболее значительный успех был достигнут в начале 1960-х годов, когда было найдено, что добавка больших количеств третичных фосфинов приводит к каталитической системе, способной катализировать гидроформилирование по существу при нормальных условиях. Активным катализатором является гидридный комплекс $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2$, который образуется из $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2$ при реакции с H_2 . Этот процесс протекает медленно, и реакция гидроформилирования часто предшествует индукционный период, который может быть устранен путем добавления NEt_3 :



Если в качестве исходного для получения катализатора вещества используют $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, индукционный период отсут-

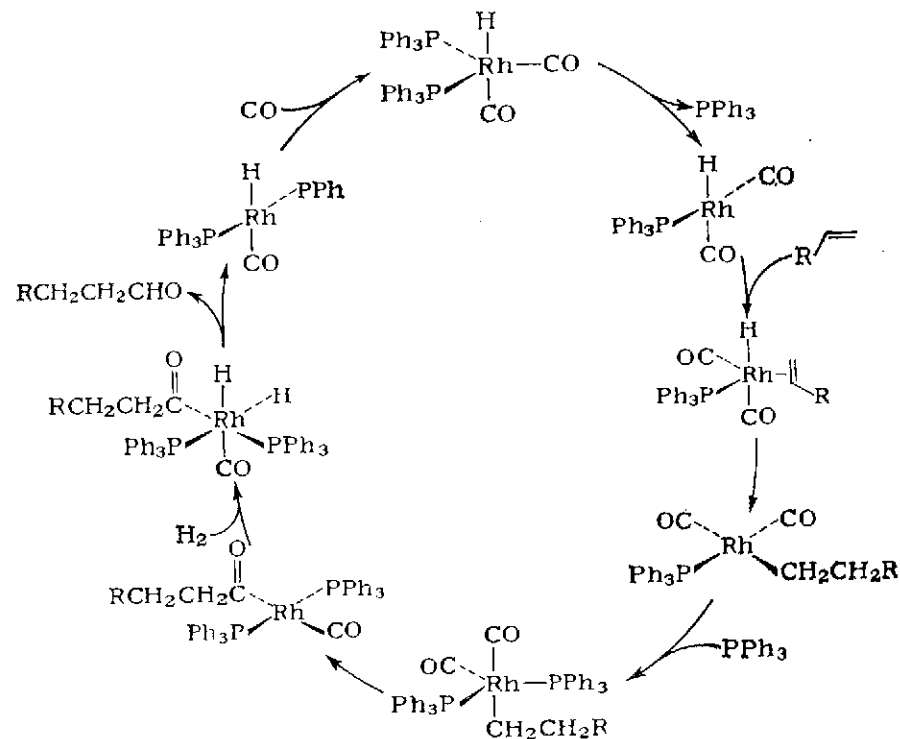


Схема V.6. Диссоциативный каталитический цикл.

ствует. Предложены два вида каталитического цикла (схема V.6 и V.7), отвечающие ассоциативному и диссоциативному механизмам внедрения алкена.

Принципиальное различие между этими двумя циклами гидроформилирования заключается в том, что в ассоциативном цикле при атоме родия всегда координированы не менее двух трет-фосфиновых лигандов, следовательно, возникают более жесткие стерические требования и можно ожидать заметного увеличения выхода продуктов линейного строения. Этот вывод был сделан на основании экспериментальных наблюдений, показавших, что увеличение соотношения третичный фосфин/родий сдвигает выход продуктов в сторону образования неразветвленных соединений.

Так, если в качестве предшественника катализатора используется $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ и гидроформилирование пропена проводят при 100°C , $3,5$ МПа, $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$, то отношение продуктов нормального и изостроения лишь несколько больше 1. При десятикратном избытке трифенилфосфина это отношение увеличивается до 2, а если реакцию проводят в трифенилфосфине как растворителе (что соответствует 600-кратному избытку лиганда относительно комплекса), то оно увеличивается почти до 16. Наблю-

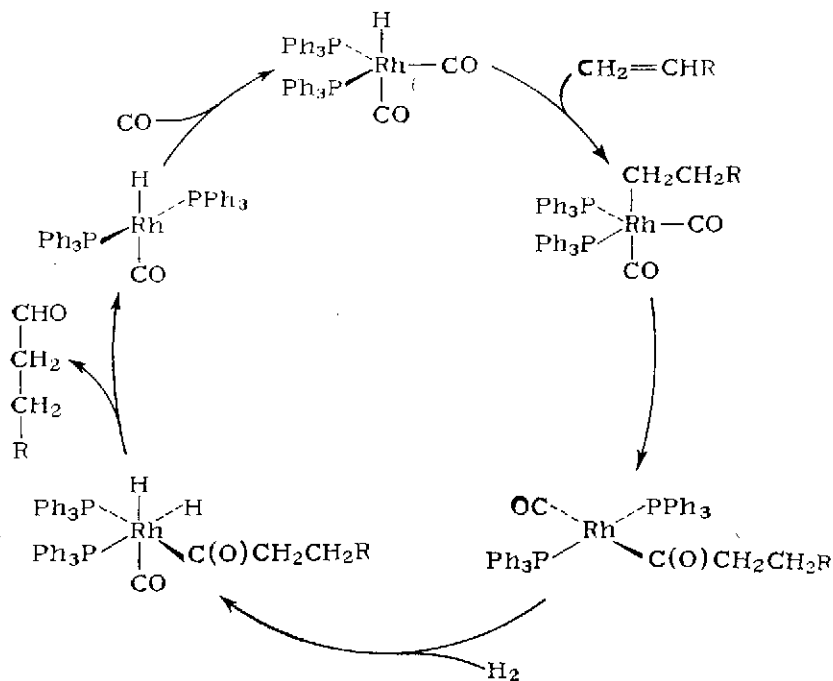
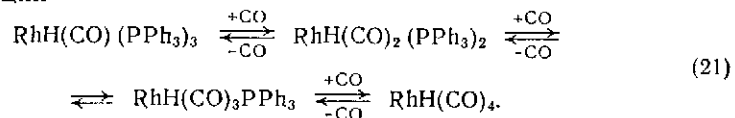


Схема V. 7. Ассоциативный каталитический цикл.

даемые результаты можно объяснить последовательностью равновесных реакций



В соответствии со схемой, снижение парциального давления оксида углерода повышает селективность реакции. Исследование влияния природы третичного фосфинового лиганда показало, что из всех испытанных лигандов такого вида трифенилфосфин оптимален как с точки зрения скорости и селективности реакции, так и стоимости.

Интересно, что в присутствии избыточного количества трифенилфосфина гидрогенизационная активность каталитической системы заметно подавляется и, как следствие, полностью прекращается гидрирование алкенов в алканы и альдегидов в спирты.

V. 1.4. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ ПРОЦЕССОВ

После детального обсуждения специфических особенностей синтеза Реппе и гидроформилирования и связанных с ними реакций представляется интересным выяснить общие закономерности, присущие механизмам обеих этих реакций.

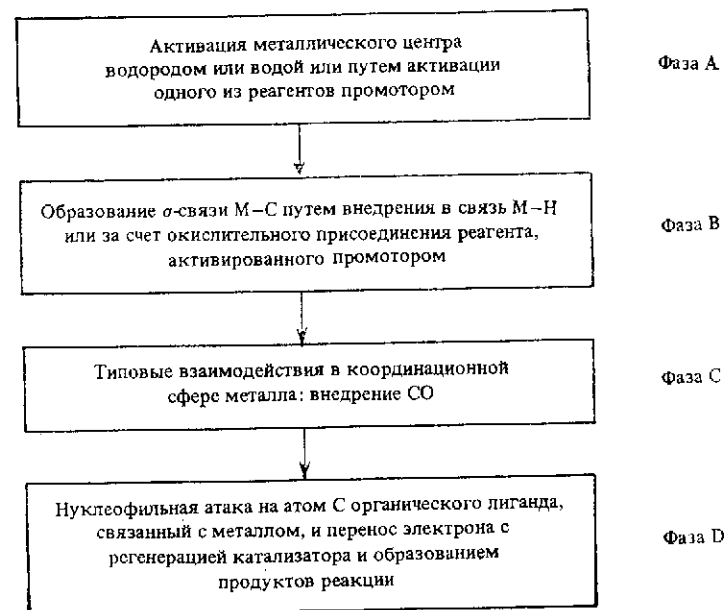


Схема V. 8. Последовательность превращений, отвечающая единому подходу к механизму карбонилирования органических веществ.

Несмотря на то, что описанные выше каталитические процессы требуют различных металлов, различных лигандов и весьма отличаются по условиям проведения реакций, лежащие в основе механизмов реакций каталитические циклы можно описать с помощью небольшого числа общих для них фундаментальных стадий. Это подкрепляет точку зрения, согласно которой единый подход, базирующийся на полученных в металлорганической и координационной химии результатах, позволит заложить основу теории данного раздела каталитической химии оксида углерода, по крайней мере в качественном виде. Действительно, в первом приближении любую частную интерпретацию механизмов различных каталитических маршрутов можно рассматривать как последовательность превращений, приведенных на схеме V. 8 и включающих в себя одну стадию каталитического цикла или больше.

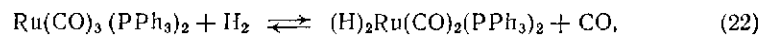
Все предлагаемые механизмы предполагают образование промежуточной σ -связи углерод — металл (фаза B), в которую может внедриться оксид углерода (фаза C). Такая связь может образоваться путем активации иона металла катализатора или одного из реагентов, либо посредством сокатализатора, которым может оказаться также один из реагентов (фаза A).

[В литературе обсуждаются по крайней мере три идеализированные схемы карбонилирования: «гидридный механизм» — см. схему V. 1 и уравнения (14) и (15), «алкоголятный» или «карбалкоксилатный» — см. схему V. 2 и уравнение

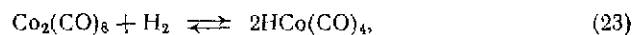
(15а), а также «металлоциклический» — см. обзор: *Темкин О. Н. и др.* // *Хим. пром.* — 1983. — № 5. — С. 22.

«Алкоголятный» механизм, вероятно, впервые был предложен для реакций окислительного карбонилирования алкенов (см. *Yukawa T., Tsutsumi S.* // *J. Org. Chem.* — 1969. — V. 34. — P. 738; см. также [16]) и распространен на карбонилирование ненасыщенных соединений, спиртов и аминов (см. *Калия О. Л., Темкин О. Н. и др.* // *Докл. АН СССР.* — 1971. — Т. 199. — С. 1321; см. также примечание редактора к схемам V. 1 и V. 2). Возможны, однако, и гибридные схемы, учитывающие одновременное участие разных интермедиатов. — *Примеч. ред.*

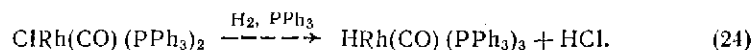
Как правило, активируется металлический центр, поскольку активация иона металла сходна с образованием реакционноспособной связи М—Н, возникающей в результате взаимодействия комплекса с молекулярным водородом или с водой. Взаимодействию с молекулярным водородом может протекать по гомолитическому или гетеролитическому механизму, как в случае гидроформилирования. В условиях гидроформилирования связь металл—водород возникает при действии непосредственно молекулярного водорода, но по несколько различающимся маршрутам, приведенным в следующих примерах:



окислительное присоединение

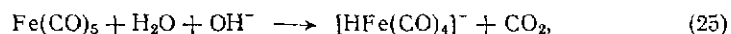


гомолитическая активация

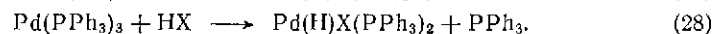


гетеролитическая активация

В синтезе Релле связь металл—водород часто возникает в результате превращения одной молекулы оксида углерода в диоксид углерода при реакции с водой, которой благоприятствует щелочная среда:



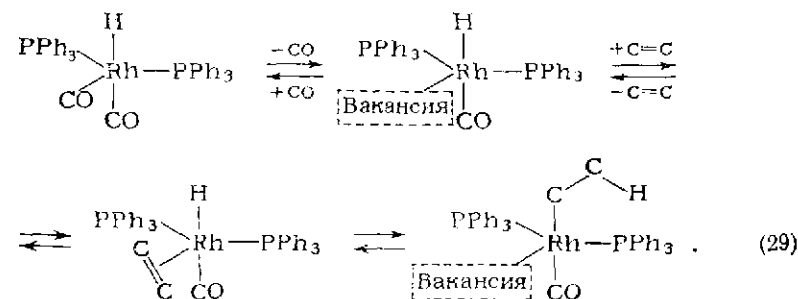
Иной, но внешне близкий путь образования связи металл—водород составляет протонирование низковалентного металлокомплекса (реакция окислительного присоединения) — реакция, которой благоприятствует кислая среда:



Здесь X — галогенид-, цианид- или другие анионы, в частности $\text{C}\equiv\text{CR}^-$.

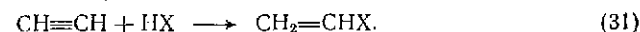
Фаза В почти всегда требует удаления лиганда из координационной сферы образующегося металлогидридного комплекса, приводящего к появлению вакансии при координационном центре; вслед за этим происходит координация и внедрение углеводорода

в реакционноспособную связь металл—водород, как в следующем примере:



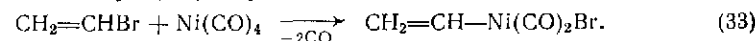
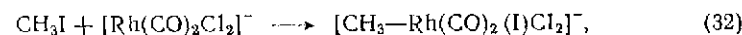
Другой путь образования σ -связи металл—углерод заключается в непосредственном окислительном присоединении фрагмента С—Х (где Х — галоген, OR, OH и даже H) к комплексу металла в низкой степени окисления с ярко выраженной нуклеофильностью. Особенно это существенно для спиртов.

В важных каталитических реакциях спиртов σ -связь металл—углерод возникает в результате специфической активации через присоединение промотора. Функции такого типичного промотора выполняет галогеноводородная кислота, которую добавляют для получения алкилгалогенида:



Обычно X — это I или Br.

σ -Связь металл—углерод возникает затем при окислительном присоединении алкилгалогенида к комплексу металла в низком окислительном состоянии, как в следующих примерах:

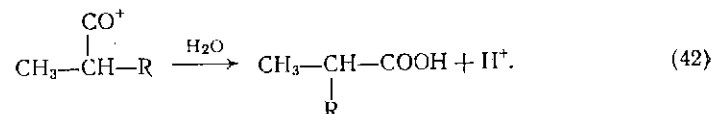


Добавление промотора необходимо, потому что связь углерод—галоген, в особенности углерод—бром и углерод—ион, легко вступает в окислительное присоединение, даже если углеродный атом принадлежит ненасыщенной молекуле, например арена или алкена.

После того как образовалась промежуточная σ -связь металл—углерод, внедрение оксида углерода в эту связь можно рассматривать практически как «беспрепятственную» стадию (фаза С), приводящую к ацильному производному металла, которое затем вступает в различные превращения.

В синтезе Релле и близких к нему реакциях карбонилирования нуклеофилы (которыми могут быть OH^- , OR^- или даже NH_2R , NHR_2 и т. д.) атакуют извне ацильные интермедиаты, так же как органические карбоцильные группы в классической органической

2) реакция ацилкатиона с водой:



Реальное промышленное применение этой реакции довольно ограничено. Имеются установки мощностью 4000—5000 т/год для получения кислот C₅, C₇, C₁₀ или C₅—C₁₁ из таких алкенов как изобутен (триметилуксусная кислота) или диизобутен. Реакцию проводят при 70 °С, 7 МПа с катализаторами H₃PO₄ + BF₃ (процесс фирмы Schell) или BF₃·2H₂O (процесс фирмы Enjay Chemical Corp. Process).

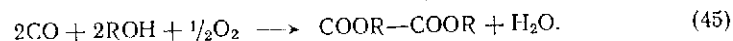
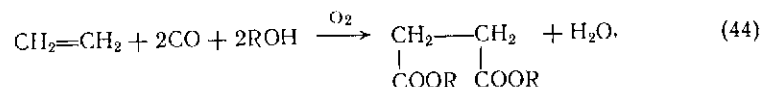
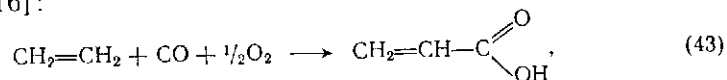
[Каталитический синтез α,α-разветвленных карбоновых кислот из алкенов, спиртов и насыщенных углеводородов широко исследован в Советском Союзе Я. Т. Эйдусом. Разработаны эффективные каталитические системы: BF₃·2RCOOH (где R—CH₃, C₂H₅, CH₂Cl) и BF₃·H₂O + жидкий SO₂, позволяющие получать неокислоты из широкого круга алкенов и спиртов (см. Пирожков С. Д., Пузыцкий К. В. и др. // Изв. АН СССР, сер. хим. — 1976. — С. 1314 и 1534; 1977. — С. 817 и 2331; 1978. — С. 110 и 1057).

Предложены также каталитические системы: SbCl₅ + HCl + жидкий SO₂; BF₃·H₂O + Si₂O(Ag₂O); BF₃·H₂O + HCOOC₂H₅; H₂SO₄ + HCOOC₂H₅ и др., позволяющие проводить синтез этиловых эфиров α,α-разветвленных карбоновых кислот при атмосферном давлении и температурах от —70 до +30 °С (см. Пузыцкий К. В., Пирожков С. Д., Рябова К. Г. и др. // Изв. АН СССР, сер. хим. — 1974. — С. 202; Пирожков С. Д., Степанян А. С., Ордян М. Б., Липидус А. Л. // Там же. — 1981. — С. 2292; 1982. — С. 629 и 2100). — Примеч. ред.]

V.2. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ КАРБОНИЛИРОВАНИЕ

V.2.1. ВВЕДЕНИЕ

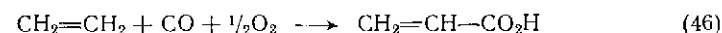
Интенсивные исследовательские и опытные работы проводились в связи со следующими реакциями окислительного карбонилирования [16]:



Для всей этой группы реакций применяется одна и та же каталитическая система — катализаторы типа используемых в Ваккер-процессе, такие как соль палладия в присутствии сооксиданта (например, CuCl₂).

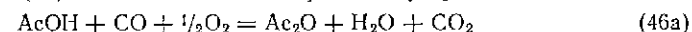
Распределение продуктов в реакциях с этиленом (43) и (44) зависит от условий ведения реакции [17—19]. В соответствии с результатами работы, выполненной фирмой Union Oil, при отно-

сительно низком давлении оксида углерода (7 МПа) и 135 °С реакция

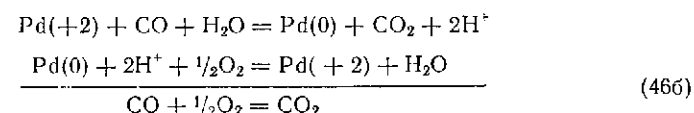


идет с селективностью 85 % в расчете на этилен (добавление уксусного ангидрида уменьшает образование β-ацетоксипропионовой кислоты AcOCH₂CH₂CO₂H, которая, впрочем, может быть подвергнута разложению с образованием акриловой кислоты).

[Считается [см. уравнения (66)], что для протекания этого процесса необходимы некоторые количества воды, расходующейся при образовании наблюдаемого продукта — акриловой кислоты и возникающей при окислении соединений меди (I). Кроме того, вода может образоваться в результате протекающей параллельно с реакцией (46) окислительной дегидратации уксусной кислоты:



(см. Моисеев И. И., Варгафтик М. Н., Стромнова Т. А. и др. // Докл. АН СССР. — 1977. — Т. 237. — С. 645). Даже небольшие примеси воды промотируют окисление оксида углерода в диоксид углерода:

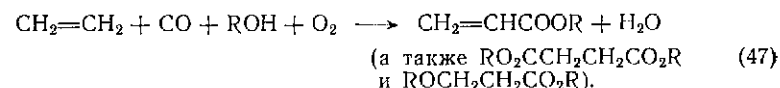


Чтобы избежать этого реакционного канала, приводящего к непроизводительным потерям оксида углерода, необходим большой избыток уксусного ангидрида, связывающего воду за счет гидролиза:



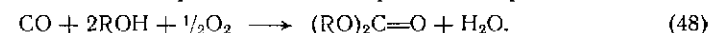
Примеч. ред.]

Если вместо карбоновой кислоты использовать в качестве растворителя спирт, то вместо кислоты получают сложные эфиры, но с более низкой селективностью:



При отношении C₂H₄:CO = 1:1 и давлении около 7 МПа основным продуктом является эфир янтарной кислоты — в отличие от синтеза акриловой кислоты, при котором янтарную кислоту не получают. В отсутствие алкена образуются оксалаты. Эта реакция — практически важный способ их получения, особенно при давлениях оксида углерода выше 3,5 МПа. Образование воды составляет серьезную проблему в связи со стабильностью и активностью каталитической системы; кроме того, в присутствии воды идет параллельная реакция, по которой образуется значительное количество диоксида углерода.

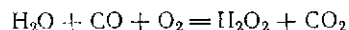
Реакция, родственная описанному выше окислительному карбонилированию, — синтез органических карбонатов [20]:



Карбонаты часто образуются как побочные продукты даже при синтезе оксалатов или акрилатов. Каталитическая система для

такого синтеза не требует присутствия палладия, так как ее достаточно активно катализируют соли меди.

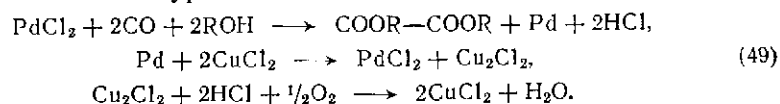
[Предложен метод получения пероксида водорода, который формально основывается на окислительном карбонилировании воды в среде органического растворителя в присутствии галогенидов палладия, родия, рутения, платины или ее соединений, рутения, родия с графитом в интервале от -78 до $+150$ °C:



(см. пат. США 4462978//Platinum Met. Rev. — 1985. — V. 29, № 2. — P. 95). — Примеч. ред.]

V. 2.2. СИНТЕЗ ОКСАЛАТОВ

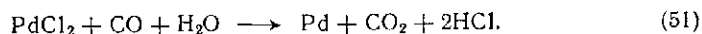
Щавелевая кислота и ее эфиры могут быть подходящими исходными веществами для синтеза ряда продуктов, применяемых в различных областях, — в производстве полимеров, растворителей, в сельском хозяйстве (оксамиды), фармацевтической и пищевой промышленности. К этому можно добавить также получение этиленгликоля восстановлением оксалатов. Каталитическое окислительное сочетание осуществляется фактически в гомогенной фазе с помощью катализатора, состоящего из палладисвой редокс-системы, которая до некоторой степени подобна системе, используемой при синтезе ацетальдегида из этилена (Ваккер-процесс), поскольку хлориды меди и железа, а также хиноны, как установлено, эффективно выполняют функции редокс-реагентов, реагирующих в соответствии с уравнениями:



Общая итоговая реакция выглядит следующим образом:



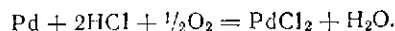
Вода, образующаяся в соответствии со стехиометрией, вызывает побочную реакцию:



Этот нежелательный процесс потребляет оксид углерода и к тому же понижает производительность каталитической системы.

Чтобы избежать влияния воды, в реакционную смесь добавляют осушающие агенты, такие как этилортоформат, борный ангидрид или прокаленная натриевая форма синтетического цеолита [21].

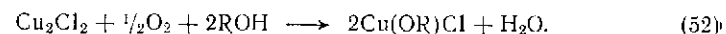
[Так же как при окислительной дегидратации карбоновой кислоты — см. уравнение реакции (46a) — вслед за реакцией (51) может протекать регенерация палладия(II):



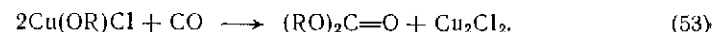
Эта реакция и реакция (51) составят каталитический цикл, единственным итогом которого является непродолжительное окисление оксида углерода в диоксид углерода. Чтобы избежать этого процесса, необходимо вводить в раствор осушающие реагенты, так же как при окислительном карбонилировании этилена (46). Однако в отличие от реакции (46), где уксусный ангидрид расходуется на

подавление побочного процесса, в синтезе (50) этот реагент стехиометрически расходуется, и на его регенерацию необходимы существенные энергетические затраты. — Примеч. ред.]

Отрицательное влияние воды на активность и производительность каталитической системы связано, кроме того, с дезактивацией медной редокс-системы. Действительно, в безводном спирте истинным окислителем восстановленной формы палладия является алкоксид $\text{Cu}(\text{OR})\text{Cl}$, который легко образуется по реакции



Это алкоксипроизводное меди, очевидно, неустойчиво в присутствии слишком большого количества воды. Наличие алкоксигалогенида меди(II) в условиях катализа подтверждается параллельным образованием некоторого количества алкоксикарбоната, по-видимому, по известной реакции



Эта последняя реакция становится заметной с понижением давления оксида углерода и температуры и когда в качестве исходного окислителя вместо CuCl_2 используется CuBr_2 . Алкоксигалогенид меди(II) чувствителен не только к воде, но и к минеральной кислоте: присутствие минеральной кислоты (которая, кстати, образуется в ходе процесса восстановления соли палладия) замедляет образование оксалатов.

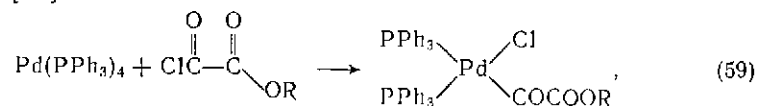
[Кислота, образующаяся в ходе восстановления палладия(II), расходуется в ходе окисления восстановленной формы палладия. Обычно подбирают условия так, чтобы оба процесса были сбалансированы (см. Моисеев И. И. π-Комплексы в жидкофазном окислении олефинов. — М.: Наука, 1970). В стационарных условиях изменение концентрации кислоты из-за восстановления соли палладия(II) неощутимо мало. — Примеч. ред.]

Добавление донорного основания, например аммиака, пиридина и т. п., благоприятствует протеканию синтеза оксалатов как в результате нейтрализации минеральной кислоты, так и стабилизации оксидирующего агента $\text{Cu}(\text{OR})\text{Cl}$ за счет координации основания при атоме меди(II).

Предполагается, что механизм прямого синтеза оксалатов аналогичен установленному для окисления этилена в ацетальдегид (Ваккер-процесс). Прежде всего, субстрат активируется путем координации, за которой следует перенос электрона к металлу (что в данном случае вызывает образование связи углерод — углерод). Таким образом, первый важный этап — активация оксида углерода за счет координации при палладии.

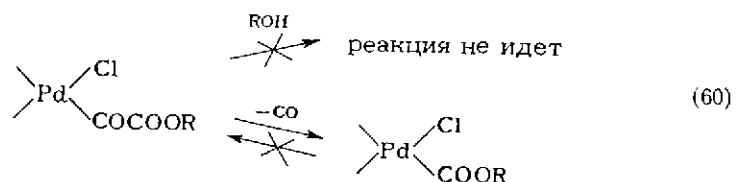
Взаимодействие оксида углерода с солями палладия при сравнительно мягких условиях (но при полном отсутствии воды) приводит к таким соединениям как $[\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}_2]$, $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{CO})_2]^{2-}$; при повышенном давлении оксида углерода возможно образование таких веществ как $\text{Pd}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$. Лишь в более жестких условиях образуются продукты восстановления палладия(II), например $[\text{Pd}(\text{CO})\text{X}]_n$ (где X — Br, Cl), но если каталитическая реакция

продемонстрирована путем выделения индивидуального комплекса, содержащего в координационной сфере указанную специфическую структуру [22]:



где R — Me, Et.

Однако этот фосфиновый комплекс при действии спирта не восстанавливается до нульвалентного палладия и не дает щавелевой кислоты. Более того, этот комплекс не образуется путем внедрения оксида углерода в связь углерод—палладий соответствующего алкоксикарбоксилатного соединения:



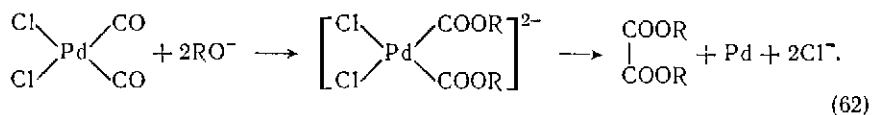
Напротив, рассматриваемое соединение легко декарбонилируется в соответствующее алкоксикарбоксилатное производное.

Это нельзя считать чем-то неожиданным, поскольку в результате широких кинетических исследований установлено, что внедрение оксида углерода по уравнению

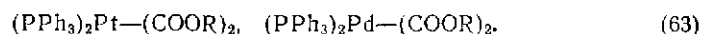


кинетически затруднено. Приведенные результаты не поддерживают описанный выше механизм, который фактически воспроизводит классическую схему превращений и интермедиатов карбонилирования: активация, образование связи металл—углерод, внедрение оксида углерода и перенос электрона.

2. Второй возможный механизм предполагает нуклеофильную атаку спирта на две молекулы координированного CO с последующим окислительно-восстановительным сочетанием (сдвиганием) двух связанных с палладием алкоксикарбоксилатных радикалов:

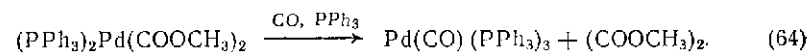


Комплексы металлов с предполагаемым расположением лигандов $\text{cis-M}(\text{COOR})_2$ известны — это, в частности,



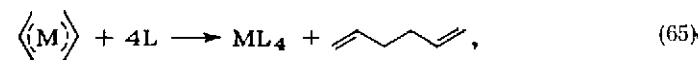
В то время как платиновый комплекс ни термически, ни при воздействии оксида углерода не превращается в комплексы Pt(0)

и ожидаемые эфиры щавелевой кислоты, для палладиевого комплекса это превращение проходит очень легко [23]:



Таким образом, имеются достаточные основания считать, что последний механизм возможен. Он требует серии нуклеофильных атак спирта на координированные при Pd(II) молекулы оксида углерода; вслед за ними на завершающем этапе происходит восстановительное элиминирование двух лигандов COOR, сопровождающееся их сочетанием.

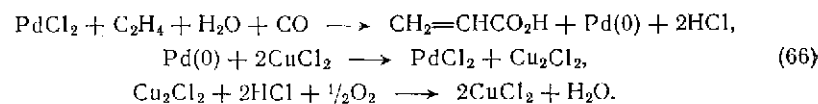
Такое сдвигание лигандов — известное явление химии никеля, палладия и платины, и наблюдается оно в присутствии донорных лигандов, например CO, PPh₃, как показывает пример сочетания двух аллильных групп (65):



где M — Ni, Pd, Pt; L — CO, PPh₃.

V. 2.3. СИНТЕЗ АКРИЛАТОВ И РОДСТВЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Акриловая кислота имеет большое значение для химической промышленности как сама по себе, так и в виде акрилатов и акриламидов. Фирма Union Oil получает акриловую кислоту из этилена при 140—150 °C, 7,7 МПа, C₂H₄ : CO = 1 : 1 (катализатор 0,1 % PdCl₂, 0,5 % CuCl₂ в присутствии ацетата и хлорида лития). Растворителем служит смесь уксусной кислоты и уксусного ангидрида (около 20 %) [24]. В общих чертах химические превращения, происходящие при данном варианте Ваккер-процесса, следующие:

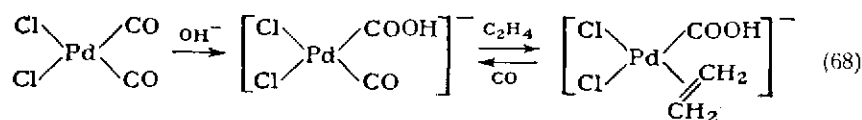


Общая итоговая реакция:

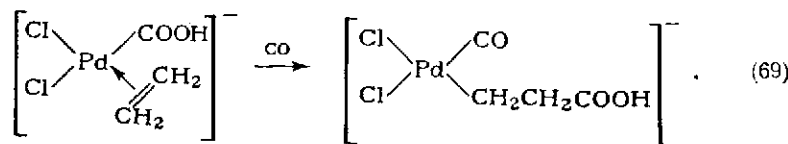


[Автор полагает, что катализ рассматриваемой реакции основывается на тех же принципах, которые были реализованы при конструировании каталитических систем для осуществления окисления этилена в уксусный альдегид (см. Schmidt I., Hafner W., Jira R. et al. // *Angew. Chem.* — 1959. — Bd. 71. — S. 176; Моисеев И. И., Варгафтик М. Н., Сыркин Я. К. // Докл. АН СССР. — 1960. — Т. 130. — С. 820), окисления этилена в винилацетат и диалкилацетали (см. Моисеев И. И., Варгафтик М. Н., Сыркин Я. К. // Докл. АН СССР. — 1960. — Т. 133. — С. 377). Оснований для такого заключения нет, а если учесть двойную роль воды в этой системе [см. уравнения (46а) и (46б)] и меры, принимаемые для ее удаления, схему (66) следует поставить под сомнение. Не исключено, что в этой реакции, как и в реакциях окислительного ацетоксилирования, ответственны за катализ кластеры палладия (см. Моисеев И. И. // Итоги науки и техники. Сер.

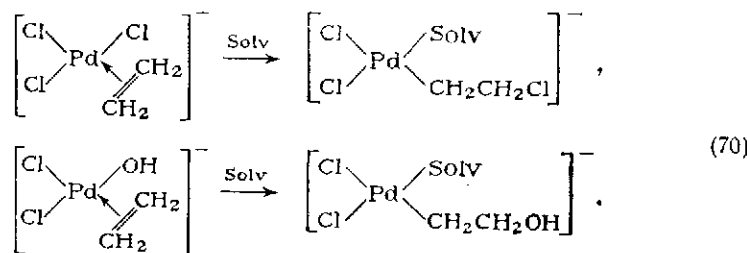
Предполагаемый механизм для процесса, катализируемого палладием, включает в себя, во-первых, образование неустойчивого интермедиага:



При действии оксида углерода этот интермедиаг, содержащий карбоксильную группу, σ -связанную с палладием, превращается в результате внутрисферной нуклеофильной атаки в σ -металлорганическое соединение

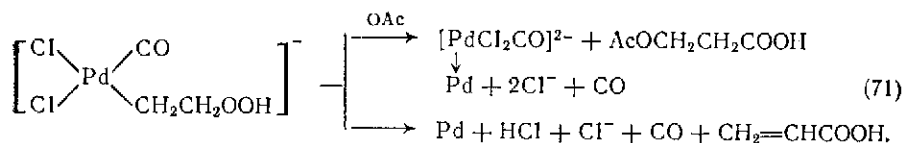


Реакции этого типа известны, но только с более сильными, чем COOH^- , нуклеофилами, например OH^- , Cl^- , Br^- :



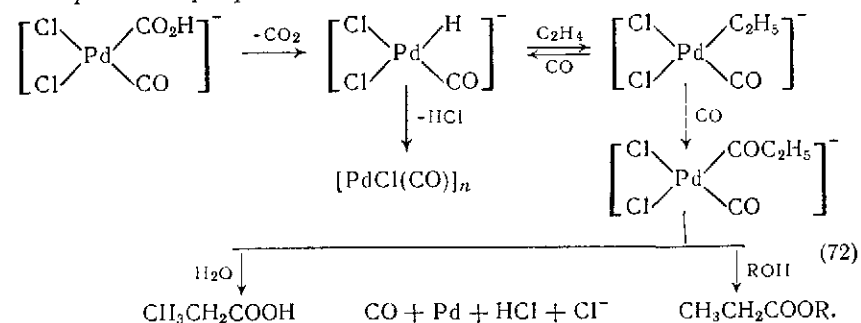
Здесь Solv — растворитель.

Далее металлорганическое соединение может реагировать следующим образом:



Для объяснения образования очень небольших количеств побочных продуктов, например $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ или $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOR}$, можно предложить различные механизмы. Так, интермедиаг с карбоксильной группой, σ -связанной с палладием, может претерпевать

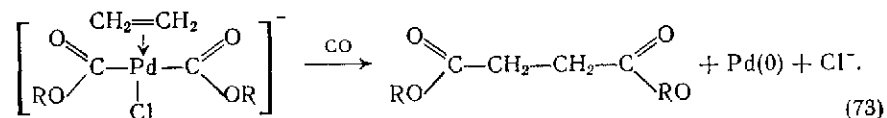
разнообразные превращения:



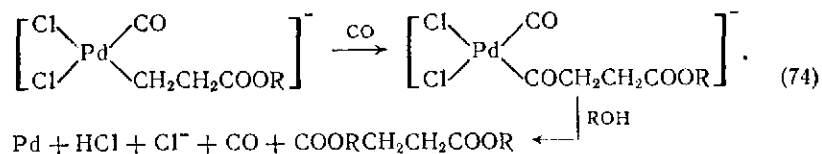
Интересно отметить, что эти продукты превращаются в главные продукты реакции с превосходным выходом, если к палладиевому катализатору добавить триарилфосфин в условиях контролируемой кислотности и концентрации хлорида.

Образование эфиров янтарной кислоты требует некоторого обсуждения.

Группа исследователей фирмы Union Oil предположила образование интермедиага



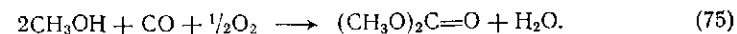
Такой синхронный переход двух групп COOR к этиленовому лиганду кажется недостаточно убедительным. Следовало бы допустить, что реакция идет через видение CO в σ -связанный интермедиаг:



Наконец, параллельное образование эфиров янтарной кислоты согласуется с существованием σ -связанных органических производных палладия, предполагаемых в качестве интермедиагов при синтезе акрилатов.

V. 2.4. СИНТЕЗ КАРБОНАТОВ

Эта реакция идет в присутствии солей меди при $\approx 100^\circ\text{C}$ и 6—7 МПа:



Если катализатором служит хлорид меди (I), реакция (75) идет в две стадии, на первой из которых образуется метоксихлорид меди (II):

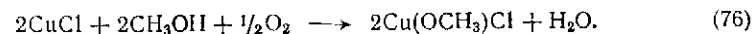


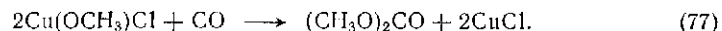
Таблица V. 2

Влияние природы соединения меди(II) на селективность реакции восстановления

Условия: $p_{CO} = 6$ МПа; $t = 100$ °С; продолжительность 8 ч; Cu^{2+} 0,075 моль, CN, ON 0,75 моль.

Медьсодержащее соединение	Молярный выход (в расчете на метанол), %			Молярный выход диметилкарбоната в расчете на Cu^{2+} , %
	диметилового эфира	метилхлорида	диметилкарбоната	
$CuCl_2$	12	10	1,5	15
$Cu(OCH_3)Cl$	—	—	9,6	96

На второй стадии $Cu(OCH_3)Cl$ восстанавливается оксидом углерода:



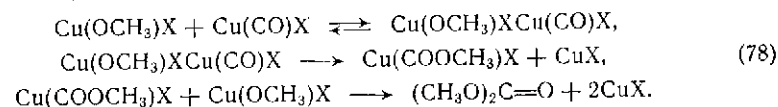
В растворах хлорида меди(II) реакция обычно идет с невысокой селективностью, поскольку образуется большое количество побочных продуктов, таких как метиловый эфир и метилхлорид. Этого не происходит, когда реакционная система образуется в результате восстановления соединения меди(II), например $Cu(OCH_3)Cl$, получаемого окислением $CuCl$ в метаноле. Сравнение контрольных опытов по восстановлению оксидом углерода растворов хлорида меди(II) и $Cu(OCH_3)Cl$ в одинаковых условиях, показывает, что реакционная способность обеих систем существенно различна (табл. V. 2).

Таблица V. 3

Возможные области применения диметилкарбоната

Реагенты	Продукты	Применение
Фенолы	Фенольные эфиры Дифенилкарбонат	Душистые вещества, пищевые антиоксиданты, фармацевтические промежуточные продукты Промежуточный продукт для синтеза ароматических поликарбонатов, моноизоцианатов, диизоцианатов и карбонатов Пестициды
Алифатические амины Ароматические амины	Карбаминаты Алкиланилины	Промежуточные продукты для красителей, стабилизирующие присадки для растворителей
Спирты	Диметилкарбонат Другие алкилкарбонаты	Растворитель для лаков и инсектицидов Растворители
Гликоли	Алифатические полиспирты Поликарбонаты	Промежуточные продукты для полиуретанов Добавки к смазочным материалам

Механизм реакции следующий:



Таким образом, при этом специфическом окислении в качестве интермедиата всегда выступает группа $COOR$, связанная σ -связью с металлом. Конечный продукт появляется лишь в результате нуклеофильной атаки OCH_3 при посредничестве меди(II) на комплексы, содержащие связь $Cu-COOCH_3$.

В настоящее время ведется разработка процесса получения диметилкарбоната [25], поскольку этот продукт может найти самое широкое применение (табл. V. 3).

Глава VI

АКТИВАЦИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ПУТЕМ КООРДИНАЦИИ В КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

VI.1. ВВЕДЕНИЕ

Потребление ископаемого топлива в последние годы быстро возросло. Большая его часть используется для получения энергии и лишь небольшая доля — как сырье для получения нефтехимических продуктов (схема VI. 1). При сжигании ископаемого топлива образуется огромное количество диоксида углерода, и поэтому его концентрация в атмосфере Земли постепенно увеличивается. В процессе фотосинтеза в растениях при участии солнечного света как источника энергии CO_2 восстанавливается водой до углеводов. Уголь и нефть являются продуктами фотосинтеза, проходившего в доисторические времена.

Мировые запасы ископаемого топлива не безграничны, и в то время как они оцениваются в 10^{13} т (по углероду), общее количество CO_2 в атмосфере и в океане равно ориентировочно 10^{14} т (также по углероду).

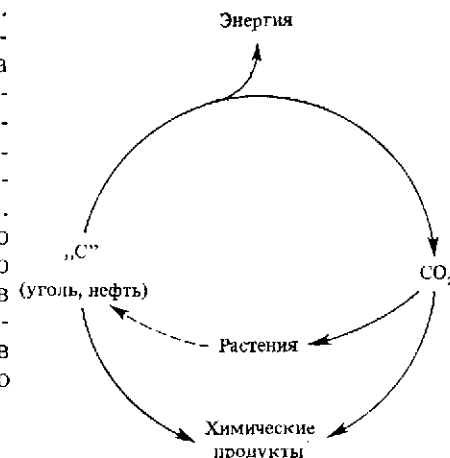


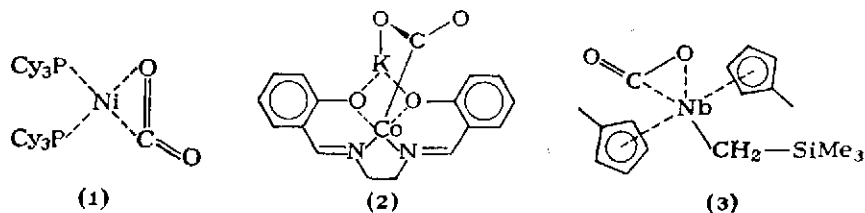
Схема VI. 1.

В течение ряда последних лет были сделаны попытки использовать CO_2 в промышленности химического синтеза в качестве исходного вещества, и хотя несколько процессов такого рода известны уже длительное время (например, синтез карбамида, соды и салициловой кислоты), возможности химического использования CO_2 до сих пор остаются довольно ограниченными.

Новый импульс развития химии диоксида углерода получила тогда, когда несколько коллективов исследователей изучили реакции CO_2 с комплексами переходных металлов. В данном обзоре обобщены результаты, которые были опубликованы до 1981 г. Некоторые из ранее опубликованных обзоров охватывают реакции CO_2 с комплексами переходных металлов [1—8], а также синтеза с участием CO_2 и его утилизацию [9—18].

VI.2. ВНЕДРЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Известны некоторые комплексы, в которых диоксид углерода связан с переходным металлом. Ареста и др. [19] выделили никелевый комплекс (1), где лиганд CO_2 координирован через атом углерода и один из атомов кислорода. Фашинетти и др. [20] получили полимерный кобальтовый комплекс (2), в котором CO_2 связан через углеродный атом с кобальтом и через атомы кислорода — с двумя разными атомами калия. Лапперт [21] выделил весьма устойчивый ниобиевый комплекс (3), который явился первым содержащим CO_2 достоверным комплексом легких металлов *d*-ряда.



Здесь Cu — циклогексил.

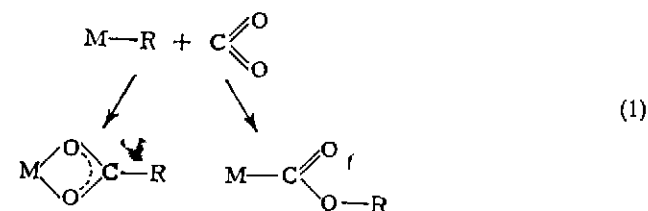
Во всех других случаях CO_2 не связывается в виде лиганда, а внедряется в комплекс переходного металла.

Исследование стехиометрического внедрения CO_2 в комплексы переходных металлов имеет большое значение, поскольку эта реакция является первым этапом каталитического превращения CO_2 . Следовательно, в результате исследований может выявиться возможность введения диоксида углерода в процессы синтеза, катализируемые переходными металлами. Обращаясь к аналогии с химией оксида углерода, например, можно указать на связь между внедрением CO в связь металл—алкил и такими важными промышленными процессами как гидроформилирование и карбонилирование.

Далее мы рассмотрим реакции внедрения диоксида углерода в связи переходного металла с углеродом, водородом, кислородом и азотом.

VI.2.1. ВНЕДРЕНИЕ В СВЯЗИ М—С

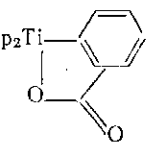
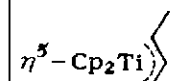
Внедрение диоксида углерода в связь переходный металл—углерод, приводящее обычно к карбоксилатному комплексу, означает образование новой связи углерод—углерод. Данная реакция описана для многих металлов, включая, например, кобальт, никель, родий и медь. Другой, необычный путь внедрения CO_2 в связь M—C описан Вольпиным и Коломниковым [22, 23]: в реакции CO_2 с этильным производным кобальта был получен эфир металлкарбоновой кислоты, охарактеризованный как ИК-спектром, так и химическими реакциями с его участием. При обработке карбоксилатного комплекса метилиодидом образуется метилпропионат, а когда такой обработке подвергается эфир металлкарбоновой кислоты, то наблюдается высокий выход этилацетата.



В табл. VI.1 дана в сжатом виде сводка примеров внедрения CO_2 в связь переходный металл—углерод, а привлекающие особое внимание реакции будут рассмотрены подробнее.

Алкильные комплексы меди(I) реагируют с CO_2 , образуя карбоксилатные комплексы [24—26]. Винильные производные меди, полученные путем присоединения 1-алкинов к алкильным комплексам меди, превращаются стереоспецифически путем внедрения CO_2 в соответствующие β, β -дизамещенные α -этиленовые кислоты [28, 29]. Наблюдалось обратимое внедрение CO_2 в реакции с комплексом фенилацетилениды меди $\text{PhC}\equiv\text{CCu}(\text{PBU}_3)_3$. Чередующееся нагревание и охлаждение реагирующей системы сопровождается циклическим поглощением и выделением CO_2 [31, 32]. Позднее было найдено, что цианоацетат меди также действует как обратимый переносчик диоксида углерода [33].

В 1971 г. Ину исследовал реакцию цинкорганических соединений с CO_2 [35]. Он нашел, что внедрение CO_2 в диэтилцинк с образованием монокарбоксилатного комплекса специфически ускорялось *N*-метилимидазолом как комплексообразующим агентом. Эта реакция особенно интересна ввиду той большой роли, какую играет CO_2 в природе. Атака CO_2 на связанную с цинком оксигруппу составляет ключевую стадию в механизме физиологически важной реакции CO_2 и воды, в результате которой образуется угольная кислота. Эта реакция катализируется цинкосодержащим ферментом, так называемой карбоангидразой, структурные исследования

Группа периодической системы	Комплексы	Идентифицированные продукты	Литература
Ib	R—CuL _n , где R—Me, Et, Pr, изо=Bu; L—PPh ₃ , P (C ₆ H ₁₁); R ¹ R ² C=CH—Cu R—Cu, где R—Bu, Ph, C=C—C, ... Ph—C≡C—ML _x , где M—Cu, Ag NC—CH ₂ —Cu (PBu ₃) _x C=C=C—Ag·2LiBr	R—C(=O)OCuL _n R ¹ R ² C=CH—COOH R—COOH Ph—C≡C—CO ₂ Me NC—CH ₂ —COOCu (PBu ₃) _x C=C=C—COOH Et—C(=O)—ZnEt	[24—27] [28, 29] [30] [31, 32] [33] [34] [35]
IIb	Et ₂ Zn	Et—C(=O)—ZnEt	[35]
IVa	η ⁵ -Cp ₂ TiPh ₂ , где Cp—циклопентадиенил η ⁵ -Cp ₂ TiR, где R—Me, Et, Bu, втор- и трет-Bu M(CH ₂ Ph) ₄ , где M—Ti, Zr Me—Zr—Ph	η ⁵ -Cp ₂ Ti—  η ⁵ -Cp ₂ TiOOCR Ph—CH ₂ —COOH (Ph—CH ₂) ₃ —COH MeCOOZrOOCPh	[36—38] [39] [40] [41]
IVa		η ⁵ -Cp ₂ TiOOCC(CH ₃)=CH ₂	[42]
VIa	CrR ₃ , где R—CH ₂ —C ₆ H ₄ -o-NMe ₂	(C ₆ H ₄ -o-NMe ₂)CH ₂ R ₂ CrOOC	[43]
VIIa	Ph ₂ MnL	(Ph—OOC) ₂ MnL	[44]
VIIIa	Fe(CH ₃) ₂ (dppf) ₂ , где dppf—1,2-бис(дифенилфосфино)этан Fe(CH ₂ CN)L _x L ₂ Co(CO)Et	Fe(O ₂ CCH ₃) ₂ (CO) _m (py) _n , где py—пиридин Fe(O ₂ C—CH ₂ —CN)L _x L ₂ Co(O ₂ CET) ₂ L ₂ Co(CO) ₃ COOEt	[45] [46] [22, 23]
	NiEt ₂ (bipy), где bipy—2,2'-бипиридил	Ni(OOCEt)(Et)(bipy) Ni(OOCEt) ₂ (bipy)	[47]
VIIIa	Аллильные комплексы никеля L ₃ RhPh Rh(dppf)BPh ₄ , PhH Соединения иридия Аллильные комплексы палладия	Карбоксилаты никеля γ-Бутиролактоп L ₃ RhO ₂ CPh (dppf)Rh(O ₂ CPh) Карбоксилаты иридия Карбоксилаты палладия Карбоновые кислоты	[48—50] [51] [52] [53—54] [55—57]

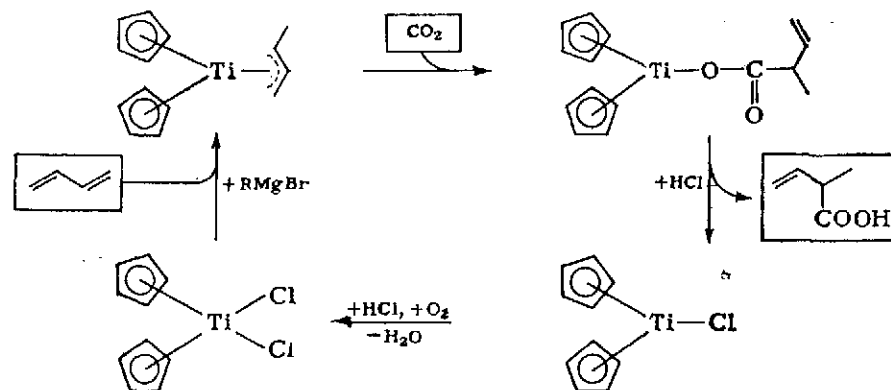


Схема VI. 2.

которой показали, что атом цинка связан с тремя имидазольными группами, принадлежащими гистидиновым элементам протенновой цепи, но его четвертый координационный центр свободен для катализа реакции CO₂ с водой. Тот факт, что один и тот же лиганд вызывает высокую активность как ферментной системы, так и цинк-органического соединения, является интересным примером аналогии между биохимией и химией переходных металлов.

[Задача карбоангидразы — ускорять не гидратацию диоксида углерода, а обратную реакцию (дегидратацию угольной кислоты), которая в области pH ≈ 7 протекает сравнительно медленно. Приспосабливая этот процесс к физиологическим потребностям организма, карбоангидраза проявляет рекордную активность, обеспечивая при 25—38 °C за 1 мин превращение 36·10⁸ молекул субстрата на 1 активный центр фермента (число оборотов фермента) — см. Бернхард С. Структура и функция ферментов. — М.: Мир, 1971. — С. 311; Ленинджер А. Биохимия. — М.: Мир, 1974. — С. 189. — Примеч. ред.]

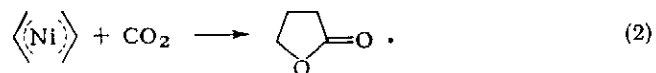
Внедрение CO₂ в σ-связь титан—углерод дифенилтитаноцена приводит к соединению, содержащему пятичленное кольцо, включающее в себя атом титана, молекулу CO₂ и два углеродных атома бензольного кольца [36—38].

При реакции алкилтитаноцена с CO₂ образуются карбоксилатные производные [39]. В метилфенилцирконий, содержащий как арильную, так и алкильную группы, внедряются две молекулы CO₂, в результате чего образуется комплекс с двумя карбоксилатными группами [41].

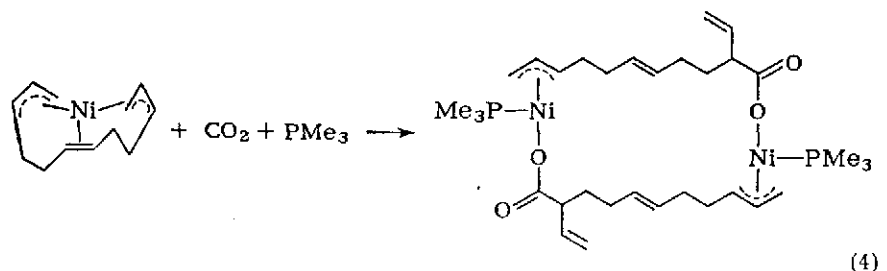
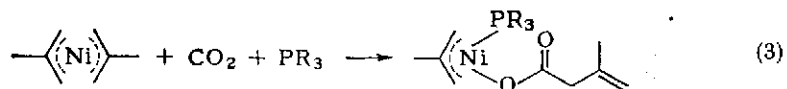
Недавно было найдено, что η³-аллильный комплекс титана реагирует с CO₂ при обычном давлении и комнатной температуре, образуя карбоксилатный комплекс, после гидролиза которого соляной кислотой была получена 2-метил-3-бутеновая кислота (схема VI. 2). Асимметричное внедрение CO₂ было обнаружено при использовании η³-аллильного комплекса титана, содержащего хиральный циклопентадиенный лиганд [42].

Исследовались также реакции внедрения с аллильными соединениями никеля. При конденсации бис-η³-аллилникеля с диоксидом

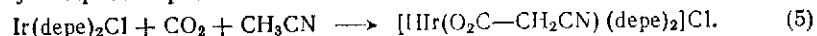
углерода не удалось обнаружить промежуточный карбоксилатный комплекс, хотя в реакции был получен γ -бутиролактон с выходом 32 % в расчете на никель [49, 50]:



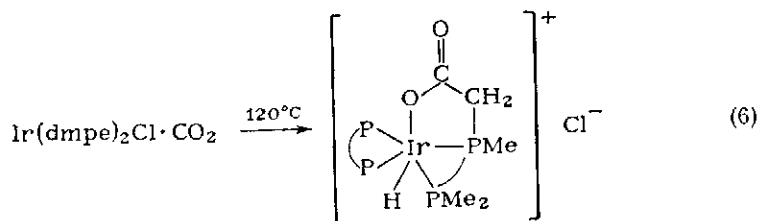
Однако из смеси, содержащей фосфиновое основание, например PMe_3 , в случае бис(η^3 -металлил)никеля, алкен- α,ω -бис(η^3 -аллил)никеля или подобных им комплексов удается выделить карбоксилаты [48]:



Инглиш и Герсковиц [54] сообщили примеры косвенного внедрения CO_2 , наблюдавшиеся ими в реакциях с соединениями иридия. Реакция $\text{Ir}(\text{depe})_2\text{Cl}$ и CO_2 в ацетонитриле приводит к карбоксилату гидроида иридия:

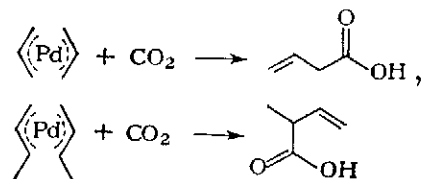


В ходе этой реакции молекула ацетонитрила, содержащая активированные связи С—Н, одновременно металлируется и карбоксилируется. Аналогичная реакция—внедрение CO_2 в металлизированный фосфиновый лиганд—была обнаружена при термоллизе $\text{Ir}(\text{dmpe})_2\text{Cl} \cdot \text{CO}_2$ [53], причем координированный CO_2 внедряется только в одну метильную группу dmpe -лиганда в соответствии с уравнением

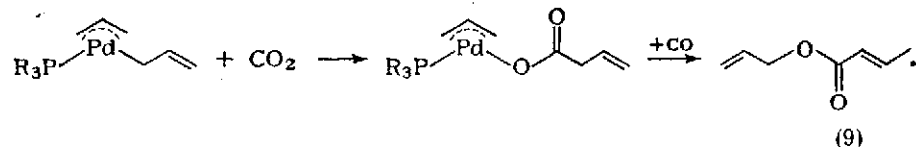


В уравнениях (5) и (6) depe — 1,2-бис(диэтилфосфино)этан, dmpe — 1,2-бис(диметилфосфино)этан.

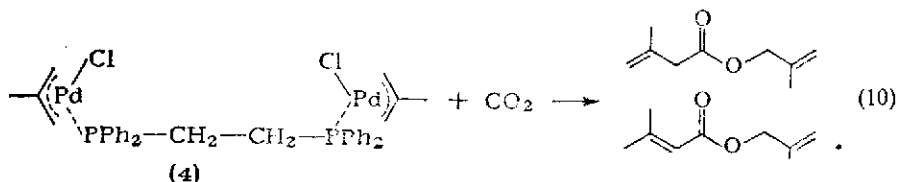
Исследовались также реакции CO_2 с аллильными комплексами палладия. Бис- η^3 -аллилпалладий и бис- η^3 -критилпалладий после реакции с CO_2 и подкисления дают соответствующие карбоновые кислоты:



Лактон, наблюдавшийся в аналогичной реакции с никелем, в данном случае обнаружен не был [56]. Джолли удалось выделить промежуточное соединение этой реакции [57]. Он нашел, что аддукты, образующиеся при реакции бис- η^3 -аллилпалладия с фосфиновыми основаниями, такими как триметил- и трициклогексилфосфин, содержат η^1 - и η^3 -аллильные группы и что CO_2 внедряется только в σ -связь палладий—углерод. Образовавшийся карбоксилатный комплекс η^3 -аллилпалладия поглощает два эквивалента CO , причем образуется 2-пропенил-2-бутеноат:



Способны реагировать с CO_2 также η^3 -аллильные комплексы палладия, содержащие хелатирующие лиганды, такие как dpre . Бисметаллильный комплекс (4) дает 2-метил-2-пропенил-3-метил-3-бутеноат и 2-метил-2-пропенил-3-метил-2-бутеноат с выходом 30 и 15 % соответственно [55]:



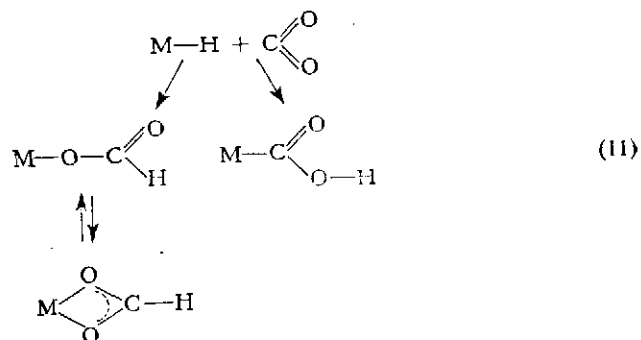
VI. 2.2. ВНЕДРЕНИЕ В СВЯЗИ М—Н

Диоксид углерода может также внедряться в связи металл—водород, причем нормальное внедрение приводит к образованию форматных комплексов, а аномальное дает металлкарбоновые кислоты. Предполагается, что в обеих реакциях координация CO_2

Внедрение CO₂ в связь металл—водород

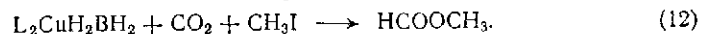
Группа периодической системы	Комплексы	Идентифицированные продукты	Литература
Ib	[HCuPPh ₃] ₆	(Ph ₃ P) ₂ CuOCOH	[58]
IVa	η ⁵ -Cp ₂ ZrClH	η ⁵ -Cp ₂ ZrCl(OMe) (η ⁵ -Cp ₂ ZrCl) ₂ O	[59, 60]
VIa	HM(CO) ₅ ⁻ , где M—Cr, Mo, W	HCOOM(CO) ₅ ⁻	[61]
VIIa	ReH(dppe) ₂	Re(O ₂ CH)(dppe) ₂	[62, 63]
VIIIa	FeH ₂ L ₃ FeH ₂ N ₂ L ₃	Fe(O ₂ CH) ₂ L ₂	[64, 65]
VIIIa	CoHN ₂ L ₃	Co(O ₂ CH)L ₃	[22, 66—70]
	CoH ₃ L ₃	Co(COOH)L ₃	
	CoHL ₄		
VIIIa	RuH ₂ L ₄	Ru(O ₂ CH)HL ₃	[71—75]
	RuH ₂ (N ₂)L ₃		
	RuH ₄ L ₃		
	RhHL ₄	Ph ₂ H ₂ (CO) ₂ L ₆	[71, 76, 77]
	RhHL ₃	RhH ₂ (O ₂ COH)L ₂	
	RhHN ₂ L ₂	Rh(O ₂ COH)(CO)L ₂	
	RhH ₂ (μ-N ₂)L ₄		
RhH(CO)L ₃			
PtH ₂ L ₂	PtH(O ₂ CH)L ₃	[78, 79]	
PtHClL ₂	Pt(O ₂ COCH ₃)L ₂		

с атомом металла является первой стадией механизма, вслед за которой происходит миграция гидроида:

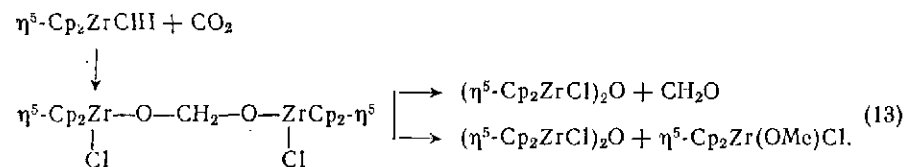


В табл. VI.2 дана сводка некоторых важных примеров этих реакций.

Реакция CO₂ с гексамерным гидридом меди [HCuPPh₃]₆ дает формиатный комплекс (Ph₃P)₂CuOCOH. Боргидридный аддукт меди L₂CuH₂BN₂ также реагирует с CO₂, давая формиат, который идентифицирован с помощью CH₃I по образованию HCOOCH₃ [58]:



Обработка бисциклопентадиенилгидридхлорциркония избытком CO₂ дает количественно (Cp₂ZrCl)₂O совместно с формальдегидом. Достигается полное восстановление и образование предшественника метанола — комплекса метоксициркония, если выдерживают молярное отношение CO₂:Zr < 1:3. Предполагается, что продукты реакции образуются через неустойчивые биядерные интермедиаты с мостиком O—CH₂—O [59, 60]:



Особое поведение гидридного комплекса циркония можно объяснить сильной поляризацией связи Zr—H, а также очень высокой энергией связи Zr—O.

Реакция CO₂ с анионными гидрокарбонилами хрома, молибдена и вольфрама HM(CO)₅⁻ была опубликована Даренсбургом [61]. Обнаружено, что анионы легко реагируют с CO₂, давая формиаты соответствующих металлов.

Ультрафиолетовое облучение ReH₃(dppe)₂ в присутствии CO₂ приводит к выделению H₂ и к появлению формиатного комплекса Re(O₂CH)(dppe)₂, который образуется вследствие обратимого внедрения CO₂ в связь Re—H комплекса ReH(dppe)₂ [62, 63]. Аналогичные реакции наблюдали с железом (II) — в этом случае получали диформиатные комплексы вида Fe(O₂CH₂)₂L₂ [64, 65].

В реакции комплекса (PPh₃)₃Co(N₂)H с CO₂ помимо формиатных соединений образовывалась кобальткарбоновая кислота с выходом 17% [22].

Заслуживает внимания тот факт, что до сих пор не описаны случаи внедрения CO₂ в связь никель—водород, хотя эта реакция для комплексов благородных металлов хорошо известна. В мягких условиях CO₂ реагирует с некоторыми гидридными комплексами рутения с образованием моноформиатного комплекса Ru(O₂CH)HL₃, тогда как в более жестких условиях образуется карбонильный комплекс Ru(CO)H₂L₃ [74].

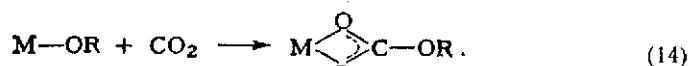
Хотя случаи прямого внедрения CO₂ в комплексы Rh—H неизвестны, имеются публикации о некоторых близких реакциях: гидридный комплекс родия RhH(PPh₃)₄ реагирует с CO₂, причем выпадающий оранжевый осадок, как было показано, является толуольным аддуктом комплекса Rh₂H₂(CO)₂(PPh₃)₆. При ацидолизе этого комплекса серной кислотой выделяется только CO₂, что указывает на связывание его в аддукт [71]. Реакция гидридных комплексов родия(I) с CO₂ в присутствии воды приводит к бикарбонатному дигидриднему комплексу RhH₂(O₂COH)L₂ [76]. Интермедиат, образовавшийся в результате взаимодействия RhH(CO)(PPh₃)₃ с CO, реагирует с диоксидом углерода, давая комплекс транс-Rh(O₂COH)(CO)(PPh₃)₂ [77].

Внедрение CO₂ в связь металл—кислород

Методом молекулярных орбиталей показано, что для внедрения CO₂ в гидридные комплексы платины(II) должен существовать высокий энергетический барьер. Тем не менее реакция PtH₂(PCy₃)₂ с CO₂ в присутствии бензола приводит к ожидаемому моноформатному комплексу, а в присутствии метанола образуется метилкарбонатный комплекс [78].

VI.2.3. ВНЕДРЕНИЕ В СВЯЗИ М—О

Внедрение CO₂ в связи металл—кислород, например при реакции с алкоголями переходных металлов, приводит к образованию комплексов с монофирами угольной кислоты. Реакции с гидроксокомплексами дают соответствующие бикарбонатные комплексы



алкилкарбонатный комплекс
(при R=H—бикарбонатный)

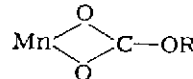
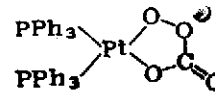
Отмечено лишь небольшое количество случаев внедрения CO₂ в связь М—О. Сжатый обзор этих реакций приведен в табл. VI.3.

Суспензия полимерного метилата меди(II) в пиридине реагирует с CO₂, давая метилкарбонат меди. Часть молекулы, содержащая CO₂, однако, очень лабильна: внедрение становится обратимым при нагревании реакционной смеси до 80 °С в токе азота [80]. Обратимое включение CO₂ наблюдается также в случае трет-бутоксиды меди(I), стабилизированного трет-бутилизотиоцианидом. В ходе реакции с CO₂ образуется трет-бутилкарбонатный комплекс [81]. Диоксид углерода реагирует также с ROCu(PPh₃)₂, образуя в результате (ROCO)₂Cu(PPh₃)₂. Гидролиз или термолиз этого алкилкарбонатного комплекса приводит к биядерному карбонатному комплексу меди(I) (PPh₃)₂CuOCO₂Cu(PPh₃)₂, который затем может быть превращен под действием CO₂ во влажных растворителях в бикарбонатный комплекс [(HOCO₂)Cu(PPh₃)₂]_n [82].

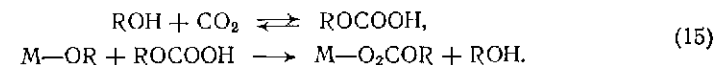
Механизм каталитического действия фермента карбоангидразы, упоминавшегося в разделе VI.2.1, как предполагается, включает в себя атаку OH⁻ на комплекс ферментно связанного цинка(II) с диоксидом углерода. Эту биохимическую реакцию также можно интерпретировать как внедрение CO₂ в связь М—О [83, 84].

Бензолные растворы бутилатов или этилатов титана и циркония при 0,1 МПа и 30 °С быстро поглощают различные количества CO₂. Только Zr(OBu)₄ реагирует с CO₂ в соотношении 1:1, образуя трет-бутилкарбонат Zr(OBu)₃(O₂COBu). В отличие от этого, Nb(OEt)₅ присоединяет CO₂ лишь в отношении 1:0,6, что свидетельствует о наличии равновесия, сдвинутого преимущественно в сторону алкоксида [85].

Чизхольм интенсивно изучал внедрение CO₂ в алкоксиды металлов VI группы [87—89]. Комплексы общей формулы M₂(OR)₆ легко

Группа периодической системы	Комплексы	Идентифицированные продукты	Литература
Ib	Cu(OR) ₂ Cu(OR)L ₂	Cu(O ₂ COCH ₃) ₂ Cu(O ₂ COR)L ₂	[80—82]
IIb	L _x Zn(OH)	L _x Zn(O ₂ COH)	[83, 84]
IVa	Ti(OR) ₄ Zr(OR) ₄	Zr(OR) ₃ (O ₂ COR)	[85]
Va	M(OR) ₅ , где M—Nb, Ta	M(OR) ₅ —CO ₂ -аддукты	[85, 86]
VIa	M ₂ (OR) ₆ , где M—Mo, W	M ₂ (OR) ₄ (O ₂ COR) ₂	[87—89]
VIIa	Mn + ROH		[90]
VIIIa	Fe(OEt) ₃ Co(NH ₃) ₅ OH ₂ ⁺ [RuH(PR ₃) ₅]PF ₆ , ROH [RuH ₂ (PR ₃) ₄], ROH M(OH)(CO)(PPh ₃) ₂ , где M—Rh, Ir; + EtOH RhHL ₃ + H ₂ O Pt(O ₂)(PPh ₃) ₂ Pt(PPh ₃) ₄ , O ₂ PtH ₂ L ₂ , MeOH	Fe(OEt) ₃ —CO ₂ -аддукт Co(NH ₃) ₅ CO ₃ ⁺ [Ru(O ₂ COR)(PR ₃) ₄]PF ₆ M(CO ₂)(OH)(CO)(PPh ₃) ₂ M(O ₂ COH)(CO)(PPh ₃) ₂ RhH ₂ (O ₂ COH)L ₂  PtH(O ₂ COMe)L ₂	[85] [91] [92] [76, 93, 94] [78, 95]

и обратимо реагируют с CO₂ как в углеводородных растворителях, так и в твердом состоянии, давая бисалкилкарбонатные производные M₂(OR)₄(O₂COR)₂. Механизм внедрения и элиминирования CO₂ в случае реакций с твердыми соединениями включает в себя прямую атаку CO₂ на связь М—OR. В растворах внедрение CO₂ катализируется следовыми количествами спирта. Этот факт поддерживает точку зрения, согласно которой существует кинетически более легкий путь реакции:



Для элементов VII группы до сих пор предпринимались исследования, относящиеся только к области гетерогенных реакций. Методом ИК-спектроскопии показано, что в результате поглощения CO₂ поверхностью марганца, покрытой в результате предварительной адсорбции метанола или этанола алкоксидными группами,

Внедрение CO₂ в связь металл—азот

образуются поверхностные алкилкарбонаты. При нагревании под вакуумом реакция идет в обратном направлении с десорбцией CO₂ [90].

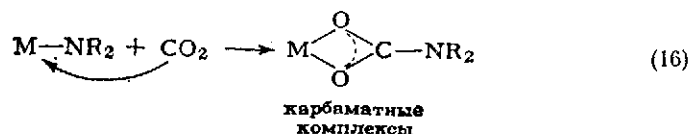
В спиртовом растворе при реакции [RuH(PR₃)₅]PF₆ с CO₂ образуется соль [Ru(O₂COR)(PR₃)₄]PF₆ [92]. Несмотря на то, что такое же алкилкарбонатное производное образуется при перекристаллизации формиатного комплекса в спирте, Эшуорт и Сингльтон предложили механизм, который включает внедрение CO₂ в промежуточно образующийся алкилатный комплекс рутения, возникающий в начальной реакции гидридного комплекса рутения со спиртом.

Флин и Васка [93, 94] нашли, что родиевый и иридиевый гидроксидные комплексы M(OH)(CO)L₂ реагируют с CO₂ при нормальных условиях с образованием продукта присоединения M(CO₂)(OH)(CO)L₂. В растворе этанола аддукты, содержащие CO₂, быстро превращаются в бикарбонатные комплексы.

Взаимодействие пероксидбис(трифенилфосфин)платины с CO₂ дает пероксикарбонатный комплекс. Предполагается, что это соединение содержит пятичленный цикл, включающий пероксигруппу [95].

VI.2.4. ВНЕДРЕНИЕ В СВЯЗИ М—N

Внедрение CO₂ в связь переходный металл—азот приводит к соответствующим карбаматным комплексам:

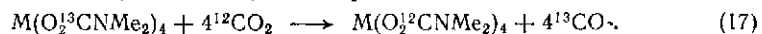


Некоторые важные примеры этой реакции приведены в табл. VI.4. Эфедриновый комплекс меди(II) способен обратимо присоединять к CO₂. Исследования, выполненные с помощью метода электронного спинового резонанса, показали, что при этом образуются нестабильные моноядерные и полиядерные карбаматные соединения [96—98].

Диоксид углерода реагирует также с амидными комплексами меди(II) с образованием соответствующих карбаматных соединений; аналогичный комплекс образуется при реакции комплекса метилмеди(I) с диэтиламинном и CO₂ [82].

Цинкорганические амиды быстро реагируют с CO₂, давая с превосходным выходом цинкорганические карбаматы [99].

Чизхольм [100—102] подробно исследовал внедрение CO₂ в связь M—N (где M — переходный металл IV группы). Диметиламиды M(NMe₂)₄ реагируют с CO₂, давая N,N-диметилкарбаматные соединения M(O₂CNMe₂)₄, которые легко обменивают CO₂:



Если в одной и той же молекуле имеются связи титан—углерод и титан—кислород, то внедрение CO₂ приводит к образованию кар-

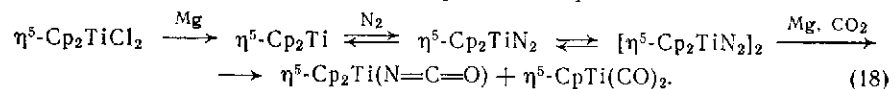
Группа периодической системы	Комплексы	Идентифицированные продукты	Литература
Ib	Cu(Eph) ₂ , где Eph—эфедрин	[Cu(Eph) ₂ ·CO ₂]	[82, 96—98]
	Cu(NHPh)L ₂ CuRL ₂ , HNEt ₂	Cu(O ₂ CNHPh)L ₂ Cu(O ₂ CNEt ₂)L ₂	
IIb	RZnNR' ₂	RZn(O ₂ CNR' ₂)	[99]
IVa	M(NMe ₂) ₄ , где M—Ti, Zr	M(O ₂ CNMe ₂) ₄ Ti(NMe ₂) ₂ (O ₂ CNMe ₂) ₂ Ti(NMe ₂)(O ₂ CNMe ₂) ₃	[100—103]
	Ti(OR) ₃ (NR ₂)	Ti(OR) ₃ (O ₂ CNR ₂) ₂	[104]
	HiMe ₂ (NR ₂) ₂	HiMe ₂ (O ₂ CNR ₂) ₂	[105]
	TiCp ₂ NH) ₂ H	Ti-карбамат	[106]
	[TiCl ₄ ·Mg·THF·N ₂] η ⁵ -Cp ₂ TiCl ₂ ·Mg·THF·N ₂ , где THF—тетрагидрофуран	[(THF) ₃ Cl ₂ Mg ₂ OTi(NCO)] η ⁵ -Cp ₂ TiNCO	[107]
Va	V(NMe ₂) ₄ M(NMe ₂) ₅ , где M—Nb, Ta	M(O ₂ CNMe ₂) _n	[100, 102, 108]
	[VCl ₄ ·Mg·THF·N ₂]	[(THF) ₃ Cl ₂ MgOV(NCO)]	[107]
VIa	Cr(NEt) ₄	Cr ₂ (O ₂ CNEt ₂) ₄	[109, 110]
	Mo ₂ (NMe ₂) ₆	Mo ₂ (O ₂ CNMe ₂) ₄ (NMe ₂) ₂	[111]
	W(NMe ₂) ₆ W ₂ (NR ₂) ₆ W ₂ (NR ₂) ₄ R' ₂	W(O ₂ CNMe ₂) ₃ (NMe ₂) ₃ W ₂ (O ₂ CNR ₂) ₆ W ₂ (O ₂ CNR ₂) ₄ R' ₂	[88, 100, 102, 112, 113]
VIIa	Re(CO) ₂ (NHCOR)L ₂ , NR ₂ H	Re(CO) ₂ (O ₂ CNEt ₂)L ₂	[114]
VIIIa	[RuH(PR ₃) ₅]PF ₆ , NHMe ₂	Ru(O ₂ CNMe ₂)(PR ₃) ₄ PF ₆	[115]
	PdMe ₂ L ₂ , HNR ₂	PdMe(O ₂ CNR ₂)L ₂	[116]

баматов [104]. Если для CO₂ имеется возможность внедрения в связь металл—углерод и металл—азот, то предпочтительно происходит внедрение в связь металл—азот: гафнийдиалкилдиамиды реагируют при комнатной температуре с CO₂, давая карбаматные производные HfR₂(O₂CNR'₂)₂ [105].

Диоксид углерода может внедряться не только в амидные комплексы, но и в имидные соединения. Например, имидогидридбис(дициклопентадиенил)титан реагирует с CO₂ с образованием карбаматного комплекса [106]. Внедрение CO₂ в связь металл—азот в системах [TiCl₄·Mg·THF·N₂] и [Cp₂TiCl₂·Mg·THF·N₂] приводит к изоцианатным соединениям.

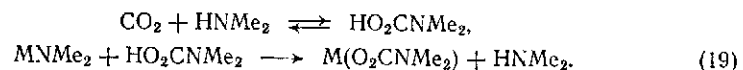
Можно допустить, что эта стехиометрическая реакция CO₂ с координированным молекулярным азотом позволит осуществить

каталитическую фиксацию и восстановление атмосферного азота. Предполагаемый механизм этой реакции представлен схемой



В продуктах реакции $\text{Cr}(\text{NEt}_2)_4$ с CO_2 идентифицированы два соединения. Первое — комплекс $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CNEt}_2)_4(\mu\text{-NEt}_2)_2]$ — содержит две диэтиламидные группы, которые соединяют мостиками симметрично расположенные атомы хрома. Этот комплекс является главным продуктом, когда CO_2 медленно реагирует с $\text{Cr}(\text{NEt}_2)_4$. Если же CO_2 присоединяется быстро, то преобладает второй продукт $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CNEt}_2)_4 \cdot 2\text{HNEt}_2$ [109, 110]. При реакции CO_2 с $\text{Mo}_2(\text{NMe}_2)_6$, проводившейся в гексане, был получен комплекс $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CNMe}_2)_4(\text{NMe}_2)_2$. Полагают, что в этом комплексе имеются два мостиковых и два концевых лиганда Me_2NCO_2 [111].

В результате интенсивных исследований реакций вольфрамсодержащих соединений получена информация, относящаяся к механизму внедрения CO_2 в диалкиламидные комплексы переходных металлов. Чизхольм предполагает маршрут реакции, катализируемый примесями амина:



Убедительно свидетельствует в пользу катализа амином отсутствие реакции избытка CO_2 со свежеприготовленным раствором $\text{W}_2(\text{NEt}_2)_4\text{Me}_2$ в гексане в течение 24 ч; после добавления небольшого количества HNEt_2 реакция внедрения CO_2 началась незамедлительно и полностью завершилась за 10 мин [102].

Ренийамидные комплексы $\text{Re}(\text{CO})_2(\text{NHCOR})\text{L}_2$ реагируют с диалкиламинами и CO_2 , давая карбамат $\text{Re}(\text{CO})_2(\text{O}_2\text{CNEt}_2)\text{L}_2$ [114].

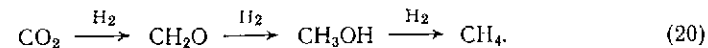
Прямое внедрение CO_2 в связи переходных металлов VIII группы с азотом до сих пор не обнаружено. В то же время хорошо известны реакции комплексов благородных металлов со смесями аминов и CO_2 : при взаимодействии CO_2 , HNMe_2 и $[\text{RuH}(\text{PR}_3)_5]\text{PF}_6$ образуется карбамат $[\text{Ru}(\text{O}_2\text{CNMe}_2)(\text{PR}_3)_4]\text{PF}_4$ [115]; при реакции диметилпалладиевых комплексов $[\text{PdMe}_2\text{L}_2]$ с CO_2 в присутствии аминов получен $\text{PdMe}(\text{O}_2\text{CNR}_2)\text{L}_2$ [116].

VI.3. СИНТЕЗЫ С УЧАСТИЕМ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

В данном разделе рассматриваются некоторые типичные примеры каталитических процессов, в результате которых диоксид углерода встраивается в органическую молекулу. В большинстве случаев решающую роль в механизме приведенных ниже синтезов играют реакции внедрения CO_2 , описанные в разделе VI.2.

VI.3.1. РЕАКЦИИ CO_2 С ВОДОРОДОМ И ДРУГИМИ РЕАГЕНТАМИ

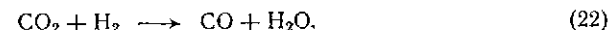
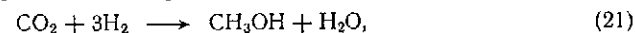
Реакции восстановления CO_2 молекулярным водородом заслуживают отдельного рассмотрения. В зависимости от условий проведения восстановления можно ожидать образования различных продуктов: формальдегида, метанола или метана:



Однако реакции, описываемые схемой (20), известны лишь для гетерогенных катализаторов. Например, формальдегид селективно получается путем четырехэлектронного восстановления CO_2 алюминиевой амальгамой в присутствии трихлорида титана даже при комнатной температуре и атмосферном давлении. Реакция каталитически ускоряется хлоридом титана [117, 118].

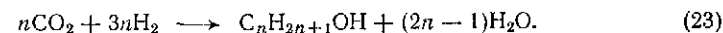
[Полная термодинамическая схема восстановления CO_2 в продукты, содержащие один атом углерода, содержится в обзоре А. Е. Шилова (Журн. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. — 1977. — Т. 22. — С. 521). Имеющиеся данные указывают, что восстановление CO_2 в формальдегид термодинамически слабо неблагоприятно (хотя и не в такой степени, как восстановление в муравьиную кислоту). Содержащийся в комментируемой фразе пример ни в какой мере не поддерживает предыдущую фразу. Нетрудно видеть, что восстановительный потенциал алюминиевой амальгамы существенно выше потенциала молекулярного водорода, фигурирующего в качестве восстановителя в схеме (20). — Примеч. ред.]

В последние годы хорошо изучен синтез метанола из диоксида углерода и водорода [119—127]. Результаты кинетических исследований показали, что CO_2 конвертируется в условиях синтеза непосредственно в метанол и что суммарная реакция состоит из следующих двух параллельных реакций [128—133]:



Типичные катализаторы этой реакции содержат смеси оксида марганца и гидроксида меди [134] или оксидов меди, цинка и алюминия [135—137]. Метанол из CO_2 и H_2 образуется также в присутствии тетраоксида олова при 10 МПа и 200 °С [138].

Фирмой Kyowa Chemical опубликован способ получения высших насыщенных спиртов из CO_2 и H_2 [139, 140]. Этанол, пропанол и бутанол образуются, например, в присутствии катализатора $\text{Mn} + \text{Fe} + \text{Cd} + \text{Cu}$:

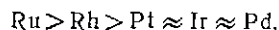


Прямой синтез диметилового эфира из CO_2 и H_2 протекает высокоселективно над катализатором графит + PdCl_2 + Na. Высказано предположение, что эфир образуется через интермедиаты CH_3O — и/или HCO —, которые возникают из CO_2 и H_2 на палладии в его низких окислительных состояниях.

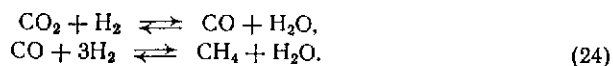
В результате полной гидрогенизации CO_2 образуется метан (и более тяжелые углеводороды). Подробно исследованы никелевые катализаторы на носителях [141—149], очень активными в

реакции метанирования CO_2 являются также рутениевые катализаторы, нанесенные на мембраны, молекулярные сита или оксиды алюминия [150—155]. Катализируют восстановление CO_2 в CH_4 , кроме того, интерметаллические соединения, например FeTi , или редкоземельные и актинидные интерметаллиды [156, 157].

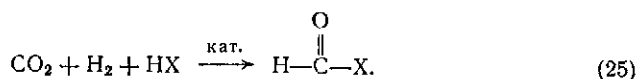
Инуи обнаружил ускоряющее действие CO на метанирование диоксида углерода на катализаторе никель + оксид лантана + рутений на носителе [158], а Солимоси провел систематическое сопоставление эффективности каталитического действия нанесенных на алюминий благородных металлов: Pt , Pd , Rh , Ir и Ru [159]. Он нашел, что удельная скорость образования CH_4 уменьшается в ряду



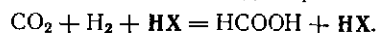
Механизм метанирования исследован Кестером [160]. Сделано предположение, что реакция проходит постадийно — сначала до оксида углерода и затем до метана:



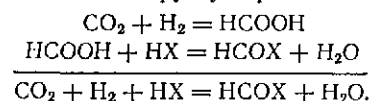
Кроме большого числа гетерогенных реакций CO_2 с H_2 , кратко описанных выше, обнаружены и некоторые гомогенные реакции. При добавлении в реакционную смесь третьего компонента HX , в присутствии катализаторов — переходных металлов могли бы быть синтезированы муравьиная кислота и различные ее производные:



[Высказанное предположение вызывает сомнения. Добавление третьего компонента HX вряд ли поможет осуществить синтез муравьиной кислоты из CO_2 и H_2 , поскольку этот компонент не расходуется при образовании муравьиной кислоты и его введение в реакционную систему не устраняет главного препятствия в осуществлении этого синтеза — его эндоэнергетичности:



Синтез производных муравьиной кислоты HCOX можно условно рассматривать как гидрирование CO_2 с образованием муравьиной кислоты и последующее замещение гидроксила в HCOOH на группу X реагента HX :



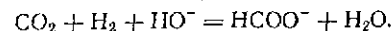
Отметим в связи с этим, что в уравнении (25) ошибочно опущена в правой части молекула воды, образование которой вносит важный вклад в энергетику процесса. Первая из двух реакций, из которых складывается суммарный процесс, слабо эндоэргонична. Таким образом, вторая реакция должна скомпенсировать затраты первой стадии, чтобы весь процесс в целом оказался выгодным. Очевидно, термодинамические факторы второй реакции будут тем благоприятнее, чем прочнее связь $\text{HCO}-\text{X}$, в частности, чем выше донорная способность X , чем выше сопряжение между группой $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ и неподеленными парами X . Этим, вероятно, можно объяснить, почему возможен этим путем синтез эфиров и амидов муравьиной кислоты: более донорные группы OR и NR_2 связываются с $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ прочнее, чем OH . — Примеч. ред.]

Каталитическое связывание CO_2 в муравьию кислоту возможно при использовании комбинации комплексов переходных металлов VIII группы и оснований в присутствии воды. Типичными катализаторами являются $\text{Pd}(\text{dppe})_2$ и $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$, но активны также комплексы никеля, родия, иридия, кобальта и платины [161—162] с сокатализаторами триэтиламино, высшими триалкиламинами или гидроксидами:



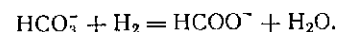
При наличии гидрокарбоната натрия муравьиная кислота обнаруживалась даже в отсутствие CO_2 . Небольшие количества воды достаточно эффективно ускоряют реакцию. В присутствии каталитической системы $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4 + \text{NEt}_3$ при комнатной температуре достигался наибольший выход муравьиной кислоты — 87 моль HCO_2H на 1 моль комплекса.

[Уравнение (26) не имеет отношения к обсуждаемому в тексте восстановлению CO_2 в слабощелочных водных растворах. Вместо воды, не выполняющей в этом уравнении никакой функции, в левой части следует записать основание, а в правой — соль муравьиной кислоты или формиат-анион и воду:



Восстановление CO_2 в растворах, содержащих основания, термодинамически благоприятно, поскольку в баланс вносится энергия нейтрализации муравьиной кислоты основанием.

Для гидрирования гидрокарбонат-иона справедливо уравнение:



Примеч. ред.]

Был исследован механизм этой реакции. Контрольные опыты выявили маршрут, согласно которому CO_2 восстанавливается до CO , реагирующего затем с водой с образованием муравьиной кислоты. В настоящее время механизм реакции полностью еще не выяснен, но наиболее вероятным представляется изображенный на схеме VI. 3.

[Циклическая часть графа на схеме VI. 3 представляет собой воображаемую последовательность стадий, единственным итогом которых является восстановление CO_2 молекулярным водородом в муравьию кислоту, т. е. осуществление процесса, который по термодинамическим причинам в мягких условиях не реализуется. Наличие термодинамических ограничений для процесса в целом означает, что какая-то стадия (или стадии) в действительности неосуществима. Например, для металла, гидридный комплекс которого способен при реакции с CO_2 давать изображенный на схеме формиатный комплекс, могут

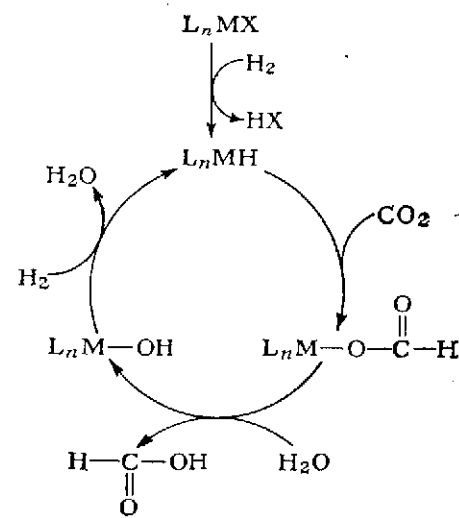


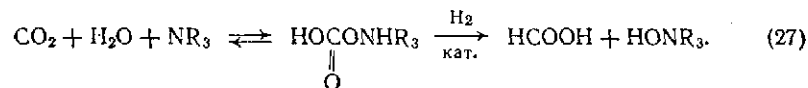
Схема VI. 3.

быть затруднены стадии вытеснения формиат-иона из внутренней координационной сферы или гидрирования гидроксиформы комплекса, ведущие к регенерации активной формы катализатора. В результате этих ограничений каталитический цикл не осуществляется, а взаимодействие между компонентами реакционной системы завершается стехиометрическим синтезом того или иного интермедиата.

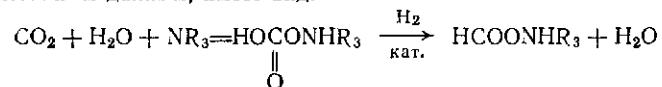
По-видимому, в реальных условиях обсуждаемых экспериментов, где вместо CO_2 гидрированию подвергается ион HCO_3^- , упомянутые ограничения снимаются и становится возможным каталитический цикл, приводящий к образованию формиат-иона, наблюдавшегося в обсуждаемых экспериментах. — *Примеч. ред.*

Внедрение CO_2 в связь переходный металл — водород приводит к образованию формиатного комплекса, который реагирует с водой, давая муравьиную кислоту и промежуточный гидроксикомплекс переходного металла. В присутствии водорода гидроксикомплекс превращается в исходный гидрид металла с одновременным образованием воды.

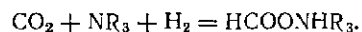
Предложен также следующий маршрут через гидрокарбонат:



[В правой части уравнения (27) фигурирует несуществующее соединение HONR_3 , вследствие чего само уравнение описывает нереальный процесс синтеза муравьиной кислоты гидрированием CO_2 , воды и амина. Уравнение, отвечающее экспериментальным данным, имеет вид:



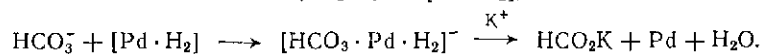
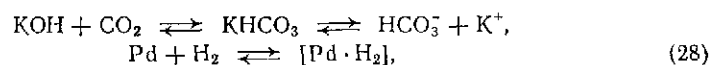
или



Нейтрализация образующейся кислоты присутствующим основанием, так же как в рассмотренных выше примерах [см. примечания к уравнениям (25) и (26), схеме VI.3], является важным фактором, обеспечивающим возможность осуществления реакции CO_2 с H_2 в мягких условиях. — *Примеч. ред.*

Такезаки и др. исследовали реакцию CO_2 и H_2 в водном растворе гидроксида калия под давлением [163]; в присутствии хлорида палладия(II) при 240°C был получен формиат калия с молярным выходом 82%.

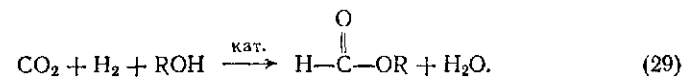
В кинетических исследованиях было изучено влияние на скорость образования формиатов таких факторов как начальное количество катализатора, концентрация щелочи, парциальные давления CO_2 и H_2 , температура. Такезаки и др. предложили маршрут реакции, включающий в качестве интермедиатов гидрокарбонат и гидридный комплекс палладия:



Соли муравьиной кислоты могут быть получены также по реакции CO_2 и H_2 с солью щелочного металла и пентакарбонила

марганца, например $\text{NaMn}(\text{CO})_5$, в инертном растворителе [164]. Формиат магния был синтезирован прямо из CO_2 , H_2 и Mg в мягких условиях [165]. Каталитическое связывание H_2 и CO_2 осуществлено в системе $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF} + \text{Mg} + \text{THF}$; предложенный механизм этой реакции изображен на схеме VI.4.

Путем чередующегося введения в систему CO_2 и H_2 было достигнуто связывание 15 моль CO_2 на 1 моль титана. Несколько сообщений посвящено образованию алкилформиатов из CO_2 , H_2 и спирта. Так, Коломников использовал в качестве катализаторов фосфиновые комплексы рутения, иридия, осмия и платины, активированные трифторидом бора [166]:



Катализаторы: а) $\text{IrH}_3(\text{PPh}_3)_3 + \text{BF}_3$, $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3 + \text{BF}_3$; б) $\text{Pd}(\text{dppe})_2 + \text{NR}_3$; в) $\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}^-$.

Здесь и далее dppe — 1,2-бис(дифенилфосфино)этан.

В присутствии каталитической системы $\text{IrH}_3(\text{PPh}_3)_3 + \text{BF}_3$, если реакцию проводили при температуре выше 100°C , был получен наибольший выход эфиров — 38 моль на 1 моль комплекса.

Ину исследовал каталитическую комбинацию комплексов металлов VIII группы в низших валентных состояниях и третичных аминов, в частности упоминавшуюся выше систему $\text{Pd}(\text{dppe})_2 + \text{NR}_3$ [162, 167]. Оказался возможным синтез метил-, этил- и пропилформиатов, причем их выход в большой степени зависел от использованного амина: для этанола и пропанола низшие триалкиламины, например NMe_3 и NEt_3 , являются очень эффективными сокатализаторами, а высшие амины менее эффективны. Циклические третичные амины, такие как *N*-метилпирролидин или пиперидин, оказались самыми хорошими сокатализаторами; использовали также гидроксид натрия [168].

Эванс исследовал возможность использования анионных карбонилгидридов металлов для каталитической конверсии CO_2 , H_2 и спиртов [169] и нашел, что комплексы $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ и $[\text{HNEt}_3][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ более эффективны, чем $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{HFe}(\text{CO})_4]$; максимальный выход достигал 5,8 моль формиата на 1 моль комплексного аниона за 4 дня.

Другой важный пример гидрирования CO_2 — синтез формамидов. В 1970 г. Хейнс и др. из Shell Development Co. [170] обнаружили реакцию диоксида углерода, водорода и некоторых аминов,

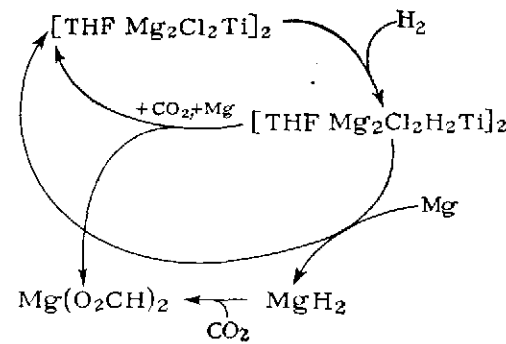
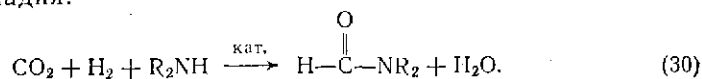


Схема VI.4.

катализируемую в мягких условиях комплексами кобальта, родия, иридия и палладия:



Катализаторы $\text{CoH}(\text{dppf})_2$, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO}_3)$.

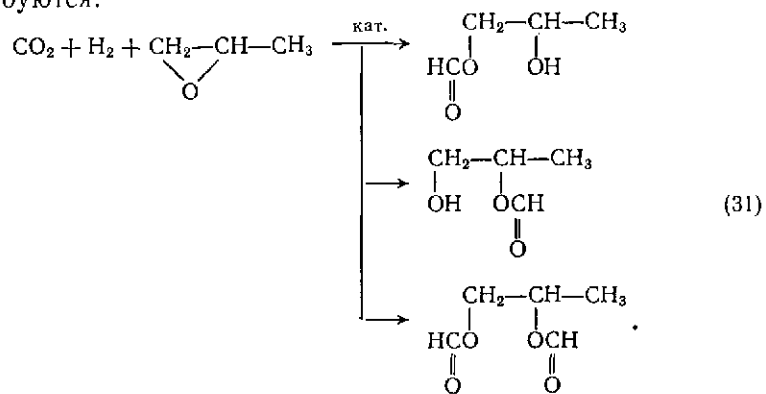
Из диметиламина образуется диметилформамид (ДМФА) — растворитель, имеющий очень большое промышленное значение. И другие вторичные амины, например пирролидин и пиперидин, также легко превращаются в соответствующие формамиды. Реакцию с диметиламином наиболее эффективно катализируют карбонатные комплексы $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{CO}_3)$ и $(\text{PPh}_3)\text{Pt}(\text{CO}_3)$ — на 1 моль катализатора образуется более 100 моль ДМФА.

Исследования механизма реакции, проводившиеся с использованием дейтерия вместо водорода, показали его близость к механизму, изображенному на схеме VI.3, но с заменой воды на NHR_2 .

Такезаки и др. изучали эту же реакцию, но использовали в качестве каталитической системы хлорид палладия(II) и основание. Наиболее эффективными основаниями оказались KHCO_3 , K_2CO_3 и циклические третичные амины. При осуществлении реакции в растворе (растворитель — метилцеллозольв) был достигнут молярный выход ДМФА 99% в расчете на загруженный диметиламин [171]. На схеме VI.5 изображен предполагаемый путь реакции.

Согласно другому способу, описанному Кисо [172], ДМФА, HCONR_2 и HCONHMe получают путем обработки соответствующих аминов CO_2 и H_2 в присутствии рутений(II) фосфинового комплекса, например $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$.

Коинума [173, 174] описал реакцию диоксида углерода, водорода и метилоксирана. В присутствии в качестве катализаторов трис(трифенилфосфин)хлорродия или трис(трифенилфосфин)дихлорорутения образуются 1,2-пропандиолформаты. Сокатализаторы не требуются:



Катализатор — $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$.

В качестве побочных продуктов были получены пропиленкарбонат и 1,2-пропандиол. Максимального выхода пропандиолфор-

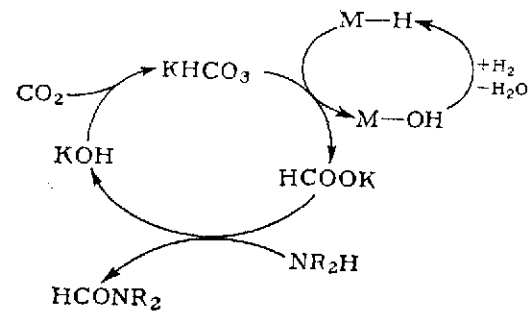


Схема VI.5.

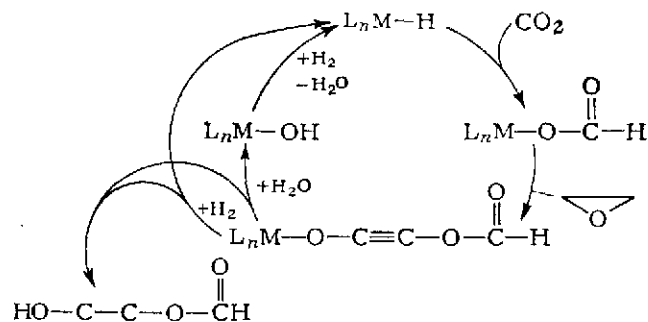


Схема VI.6.

миатов (220 моль продукта на 1 моль комплекса) достигали при 100°C и продолжительности реакции 100 ч. Другие оксираны, такие как этиленоксид, хлорметилоксиран и 1,2-эпоксидциклогексан, также могут быть использованы в этом синтезе в качестве исходных веществ.

По сравнению с другими реакциями, упоминавшимися выше, превращение CO_2 и H_2 с использованием эпоксидов обладает существенной новизной, поскольку при этом не применяются соединения, содержащие подвижные атомы водорода. Был предложен механизм, предполагающий что оксираны обладают достаточно высокой активностью и способны влиять в связь переходный металл — формиатный лиганд с образованием металлалкоксидного интермедиата. Этот комплекс реагирует с водородом или водой, давая гликольмоноформиат и регенерируя первоначальный гидридный комплекс (схема VI.6).

VI.3.2. РЕАКЦИИ CO_2 С НЕНАСЫЩЕННЫМИ УГЛЕВОДОДАМИ

Примечательную группу гомогенно катализируемых реакций CO_2 составляют превращения с участием ненасыщенных углеводородов: используя в качестве исходных веществ алкины, алкены или диены, можно получить лактоны, кислоты или эфиры

Таблица VI.5

Реакции CO₂ с ненасыщенными углеводородами

Исходные соединения	Продукты	Катализаторы
Алкины	Лактоны	Rh, Ni
Алкены	Кислоты, эфиры	Rh
Аллены	Лактоны, эфиры	Pd
1,3-Диены	Лактоны, кислоты, эфиры	Pd
Метиленциклопропан	Лактоны	Pd

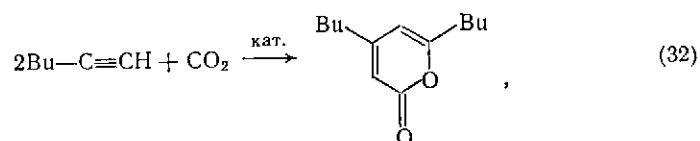
(табл. VI.5). Наиболее эффективными металлами-катализаторами являются два — родий и палладий.

[Имеется обзор, посвященный использованию реакции CO₂ с ненасыщенными субстратами в тонком органическом синтезе: *Walther D., Dinjus E.* // *Z. Chem.* — 1983. — Bd. 23. — S. 237. — *Примеч. ред.*]

Реакции этого раздела химии диоксида углерода представляют большой интерес, поскольку взаимодействие CO₂ с органическими соединениями приводит здесь к образованию новой связи углерод — углерод.

VI.3.2.1. Алкины

Ину в 1977 г. обнаружил расходование CO₂ в олигомеризации алкинов, катализируемой комплексами никеля(0) [175]. В случае 1-гексина наряду с 1-гексинолигомерами был получен 4,6-дибутил-2-пирон с выходом 50%. Для синтеза пирона по этой реакции очень подходящим лигандом оказался 1,2-бис(дифенилфосфино)этан (dppe). 1-Бутин также реагирует с CO₂ в присутствии Ni(dppe)₂, давая 4,6-дибутил-2-пирон:



однако фенил- или дифенилацетилен не присоединяют CO₂.

Система Ni(cod)₂ + Ph₂P(CH₂)₄PPh₂ (где cod — 1,5-циклооктадиен) катализирует реакцию 3-гексина с CO₂, приводя кроме тримеров к образованию с хорошим выходом тетраэтил-2-пирона; аналогично в присутствии этого же катализатора реагирует 4-октин [176, 177]:

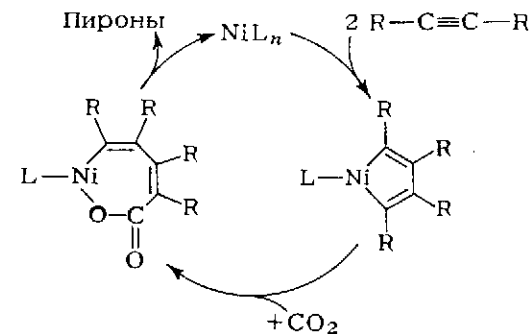
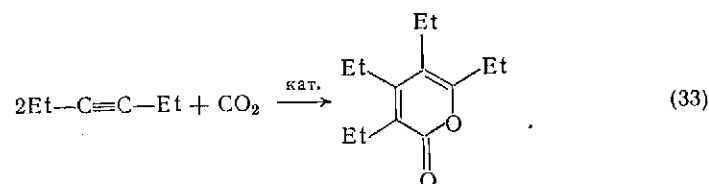
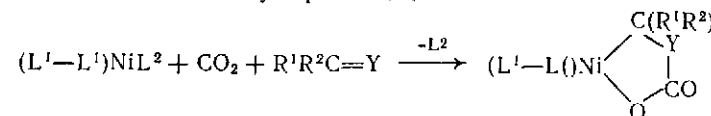


Схема VI.7.

Механизм этих реакций предполагает промежуточное образование никельциклопентадиенового соединения, в котором центральный атом никеля стабилизирован координированным dppe.

[Образование никель-циклоаддуктов при взаимодействии комплексов никеля(0) с CO₂ и ненасыщенным субстратом R¹R²C=Y



представляет собой общее явление, как показали работы Вальтера и Динюса (см. ниже). На примере замещенных 1,3-диенов альдегидов, альдиминов (R¹CH=NR²), α,β-ненасыщенных альдаминов (PhN=CH-CH=C(H)R), карбодиимидов (R¹N=C=NR²), бициклических углеводородов (норборнаднен, димер циклопентадиена) удалось выделить такие аддукты и в ряде случаев охарактеризовать их методом рентгеноструктурного анализа (см. *Walther D., Dinjus E., Herzog V.* // *Z. Chem.* — 1983. — Bd. 23. — S. 188; *Dinjus E., Walther D.* // *Ibid.* S. 303; *Din-*

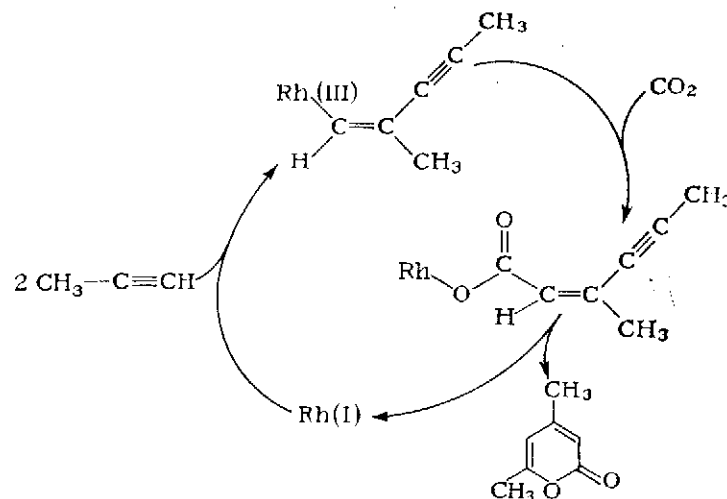


Схема VI.8

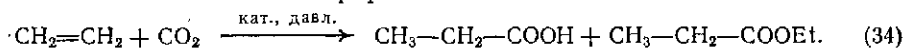
jus E., Walther D., Schütz H. // *Ibid.* — S. 408; 1983; *Walther D., Dinjus E.* // *Ibid.* — 1982. — Bd. 22. — S. 228; *Walther D., Dinjus E., Sieler J. et al.* // *Z. Naturforsch.* — 1983. — Bd. 38b. — S. 835; *Dinjus E., Kaiser J., Sieler J., Walther D.* // *Z. anorg. allg. Chem.* — 1981. — Bd. 483. — S. 63; *Walther D., Dinjus E., Görts H. et al.* // *J. Organometal. Chem.* — 1985. — № 286. — P. 103; *Walther D., Dinjus E., Sieler J. et al.* // *Ibid.* — 1982. — № 240. — P. 289; 1984. — № 276. — P. 99; *Walther D., Dinjus E.* // *Z. Chem.* — 1984. — Bd. 24. — S. 298. См. также *Behr A., Thelen G.* // *C₁ Mol. Chem.* — 1984. — V. 1. — P. 137. Реакции с участием 1,2-диенов описали *Hoberg H., Oster B. W.* // *J. Organometal. Chem.* — 1984. — V. 266. — P. 321. — Примеч. ред.]

Внедрение CO₂ в одну связь Ni—C приводит к циклическому карбоксилатному комплексу, элиминирующему затем пирон с замыканием внутримолекулярной связи C—O (схема VI.7). Другой маршрут, который включает (4 + 2)-циклоприсоединение циклопентадиенового комплекса к CO₂ по типу реакции Дильса — Альдера, исключить нельзя, однако он менее вероятен. Атака третьей алкиновой молекулы на промежуточный никельциклопентадиен приводит к образованию циклического тримера, который является производным бензола.

Альбано и Аресто изучали реакцию пропина и CO₂ в присутствии Rh(dppe)(η-BPh₄). Они обнаружили образование 4,6-диметил-2-пирона — правда, с небольшим выходом (3%) — и предложили маршрут реакции, показанный на схеме VI.8 [178].

VI.3.2.2. Алкены

О реакциях между алкенами и CO₂ известно очень немного. В 1978 г. Лапидус обнаружил карбоксилирование этилена диоксидом углерода [179]. При давлении 70 МПа и отношении C₂H₄:CO₂ = 1:1 с высоким выходом были получены пропионовая кислота и ее этиловый эфир:

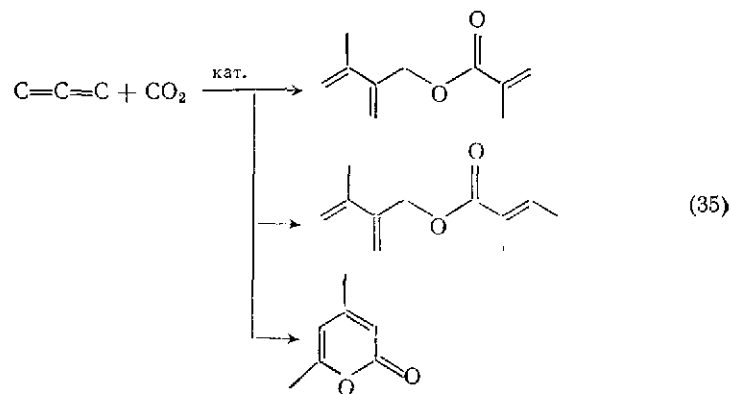


В присутствии катализатора Уилкинсона, активированного галогеноводородными промоторами, глубина превращения этилена достигала 91%, тогда как выход пропионовой кислоты в расчете на поданный этилен составлял 38%.

Системы RuCl₂(PPh₃)₃ или RuCl₃ + PPh₃ катализируют реакцию алкенов, CO₂ и спиртов [180]. В случае пропилена и метанола образуются метиловые эфиры масляной и изомасляной кислот.

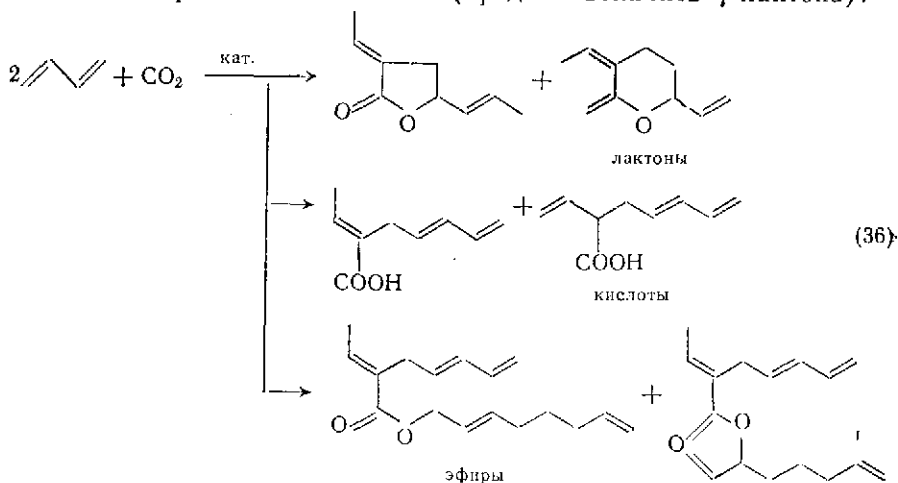
VI.3.2.3. Диены

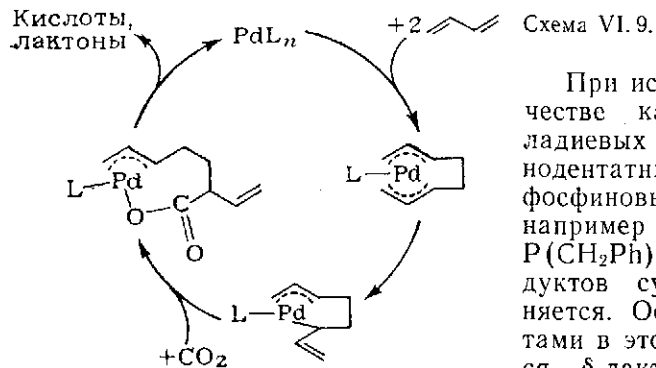
В противоположность моноенам, участие диенов в реакциях с CO₂ исследовано хорошо. Например, аллен (1,2-диен) вступает в соолигомеризацию с CO₂ с образованием двух эфиров и одного лактона. Лактон аналогичен продуктам, образующимся в ходе циклосолигомеризации CO₂ с алкинами, что может навести на предположение о предварительной изомеризации аллена в пропин. Однако эксперименты с пропином [181] исключают это предположение, поскольку в них обнаружены лишь следы соолигомеров:



Наиболее активный катализатор получен обработкой бис(η³-аллил)палладия бис(дициклогексилфосфин)этаном. Другие лиганды, такие как PPh₃, dppe, PCu₃ и *изо*-Pt₃P, значительно менее эффективны. Представляется вероятным, что реакция аллена с металлом приводит, как и в случае алкинов, к образованию металлоциклического интермедиата, который затем реагирует с CO₂ с внедрением последнего в связь M—C.

1,3-Диены, в частности бутadiен, также реагируют с CO₂. Ину с сотрудниками нашли, что Pd(dppe)₂ катализирует реакцию теломеризации бутadiена и CO₂ с образованием γ-лактои 2-этилен-5-гептен-4-олида с выходом около 5% [182, 183]. Распределение продуктов определено зависит от применяемого растворителя, и полярные апротонные растворители, такие как диметилформамид, диметилсульфоксид и 1-метил-2-пирролидон, наиболее подходят для синтеза лактона. Реакцию необходимо проводить при 120°C. Ниже 100°C, если прервать реакцию, пока полное превращение бутadiена еще не достигнуто, удается выделить до 10% свободных органических кислот (предшественников γ-лактона):





При использовании в качестве катализатора палладиевых комплексов с монодентатными третиичными фосфиновыми лигандами, например PCu_3 , PPr_3 или $\text{P}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$, характер продуктов существенно изменяется. Основными продуктами в этом случае являются δ -лактон 2-этилиден-6-гептен-5-олид и октадиенильные эфиры 2-этилиден-4,6-гептадиеновой кислоты и 3-винил-4,6-гептадиеновой кислоты [184—186]. Распределение продуктов реакции зависит от лиганда, связанного с палладием. Сильноосновные и объемные лиганды PCu_3 и *изо*- Pr_3P благоприятствуют лучшим выходам δ -лактона, тогда как в присутствии PMe_2Ph и $\text{P}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ основными продуктами реакции ($\approx 45\%$) являются эфиры. Было найдено, что в каталитической системе, содержащей PPr_3 , в присутствии небольших количеств воды существенно растет степень превращения бутадиена в теломеры бутадиена с CO_2 .

В реакции бутадиена и CO_2 активна также каталитическая система палладий(II) + PhONa , тоже приводящая к образованию кислот, лактонов и эфиров [187]. Обсуждалось участие в механизме этой реакции соединений с двумя η^3 -аллил-, а также одной η^3 -аллил- и одной η^1 -аллил-группами. Предполагается, что внедрение CO_2 в связь η^1 -аллил — палладий приводит к карбоксилатному интермедиату, который элиминирует кислоты и лактоны (схема VI. 9).

Октадиенильные эфиры могли бы образоваться в результате последующей реакции кислот с бутадиеном, но поскольку на ранней стадии реакции свободная кислота не образуется, то возможно, что эти эфиры синтезируются непосредственно во внутрисферной реакции координированных при палладии карбоксилата и аллильного лиганда, который возник из димера бутадиена. Этот процесс, возможно, протекает в димерной структуре [188] — см. схему VI. 10. Аллильные комплексы палладия, фигурирующие в предложенных механизмах, очень близки к комплексам, обсуждавшимся в разделе VI. 2.1 при рассмотрении стехиометрических реакций. В рамках таких же схем можно рассмотреть каталитическое превращение диенов с CO_2 , приводящее к аллильным соединениям.

В присутствии никелевых катализаторов соолигомеризация бутадиена и CO_2 невозможна [189]. В большинстве случаев образуются только циклоолигомеры бутадиена и полибутадиен. Предполагают, что образование устойчивых карбоксилатов никеля подавляет каталитический процесс.

В присутствии никелевых катализаторов соолигомеризация бутадиена и CO_2 невозможна [189]. В большинстве случаев образуются только циклоолигомеры бутадиена и полибутадиен. Предполагают, что образование устойчивых карбоксилатов никеля подавляет каталитический процесс.

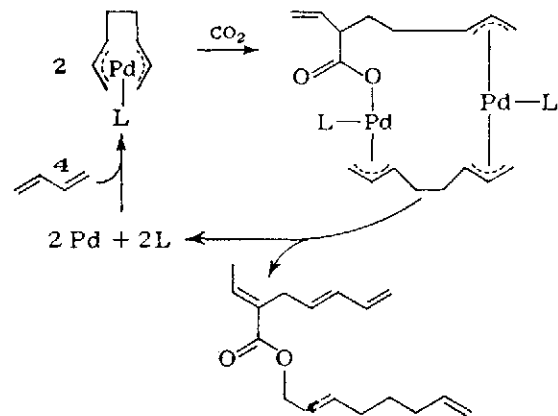
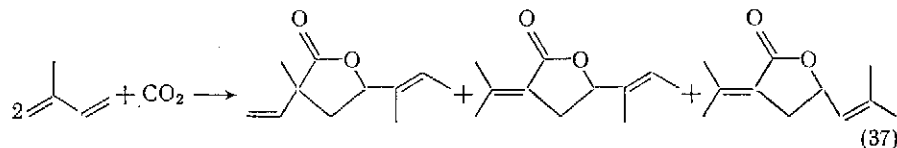


Схема VI. 10.

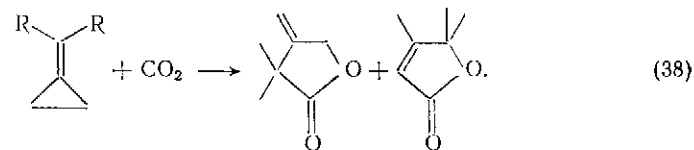
В продуктах реакции изопрена с CO_2 , катализируемой $\text{Pd}(\text{dppf})_2$, идентифицировано три пятичленных лактона [190]. Однако выход этих теломеров очень мал ($< 5\%$). В качестве основного продукта реакции получен линейный димер («хвост к хвосту») изопрена:



Реакция изопрена с CO_2 в присутствии марганцевых катализаторов дает только полиэфиры [191].

VI. 3.2.4. Метиленикклопропаны

При циклодимеризации метиленикклопропанов и диоксида углерода трехчленное кольцо раскрывается и образуются пятичленные лактоны. В присутствии трифенилфосфина палладия (0) с выходом 69% получен β -метилеплактон. В реакции, катализируемой $\text{Pd}(\text{dppf})_2$, в качестве основного продукта образуется α, β -ненасыщенный лактон [192]:



Здесь $\text{R} = \text{Me}$; $\text{R}, \text{R} = -(\text{CH}_2)_5-$.

Предполагается, что присоединение CO_2 к метиленикклопропану протекает через координированный триметиленстан, который, как полагают, ответствен также за циклоприсоединение

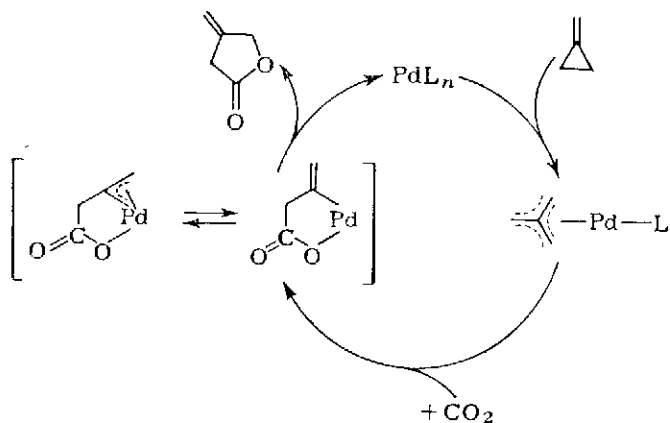


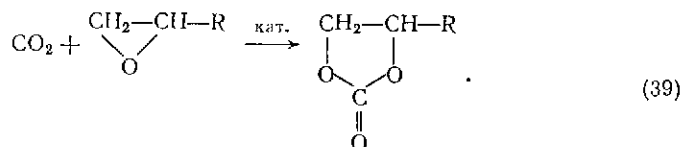
Схема VI. 11.

метиленициклопропана к алкенам, катализируемое палладием(0). Внесение CO_2 в этот аллильный интермедиат приводит к диклещеским карбоксилатным производным, которые элиминируют лактоны, как показано на схеме VI. 11.

VI. 3.3. РЕАКЦИИ CO_2 С НАПРЯЖЕННЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ

Эпоксиды и имины реагируют с диоксидом углерода, образуя как мономерные продукты, так и полимеры. Интенсивно исследовались реакции эпоксидов, приводящие к мономерным карбонатам или поликарбонатам.

Синтез циклических карбонатов на основе CO_2 и эпоксидов возможен даже с неметаллическими катализаторами, например солями аммония [193—196], аминами [197—199], галогенидами [200—204], солями гуанидиния и цианамида [205—206], основаниями [207], карбонатами и бикарбонатами [208, 209], фосфинами [210, 211]:

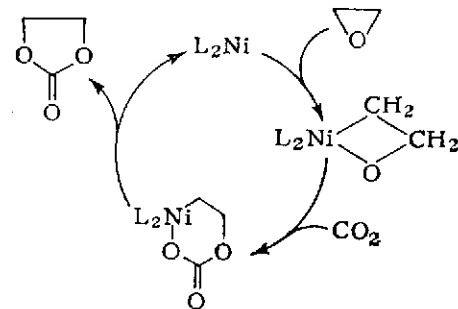


Типичными соединениями, вступающими в реакцию с CO_2 , являются этиленоксид, пропиленоксид, моно- и диоксид бутадиена, а также предшественник этиленоксида — эпихлоргидрин.

Исследовался также катализ элементами главных групп, и было установлено, что соединения магния [212], алюминия [213], олова [214—216] и сурьмы ускоряют реакцию (39).

Преимущества каталитических свойств d-металлов в реакции синтеза алкиленкарбонатов доказаны на многочисленных примерах; в частности, соединения цинка, такие как комбинация хлорида цинка и пиридин, катализируют реакцию с выходом более

Схема VI. 12.



90 % алкиленкарбоната высокой чистоты [219—222].

Саегуса изучал эту реакцию, используя комплексы меди(I), действующие как обратимые переносчики CO_2 . Так, цианацетат меди $\text{NCCH}_2\text{CO}_2\text{Cu}$ при образовании пропиленкарбоната передает пропиленоксиду, отщепляющийся при легком (благодаря присутствию электроноакцепторной цианогруппы) декарбоксилировании лиганда [223]. Бикарбонатный комплекс меди $\text{HOCO}_2\text{Cu}(\text{трет-БуNC})_3$ также вступает в транскарбоксилирование, передавая свою группу CO_2 пропиленоксиду и давая пропиленкарбонат с выходом 82 % [224].

По сообщению Де Паскаля, превосходными катализаторами являются соединения ряда координационно ненасыщенных никелевых комплексов, например $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2$ и $\text{Ni}(\text{PCy}_3)_2$. Предложен механизм, состоящий из последовательных стадий окислительного присоединения, внедрения и восстановительного элиминирования, которые включают в качестве интермедиата оксометаллоциклобутан [225]. Решающей стадией является внедрение CO_2 в связь металл — кислород (схема VI. 12).

Бэкваль исследовал с помощью микроволновой спектроскопии стереохимию этой реакции, используя в качестве субстрата оксид *транс*-1,2-дидейтерийэтилена [226]. В реакции, катализируемой соединениями никеля, получалась смесь *цис*- и *транс*-изомеров этиленкарбоната в соотношении 1 : 1, тогда как в присутствии

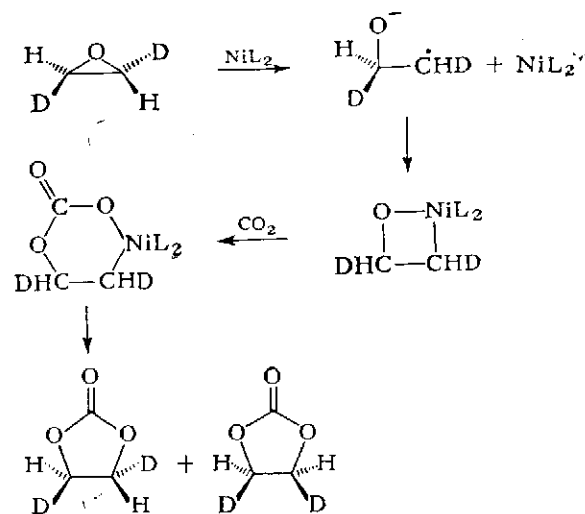


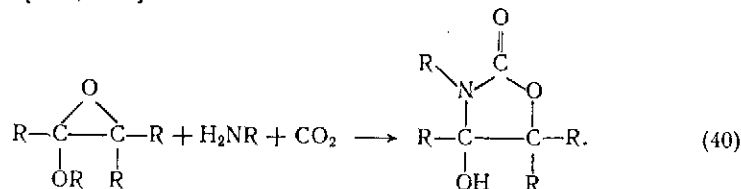
Схема VI. 13.

комплексов меди был стереоспецифически выделен *транс*-изомер. Это сохранение геометрии заместителей, возможно, представляет некоторый интерес для синтеза стереоспецифических диолов; поскольку карбонат можно легко гидролизовать в соответствующий гликоль, то эпоксид можно превратить в гликоль с сохранением конфигурации атома углерода, в отличие от инверсии, наблюдающейся при прямом раскрытии кольца водой.

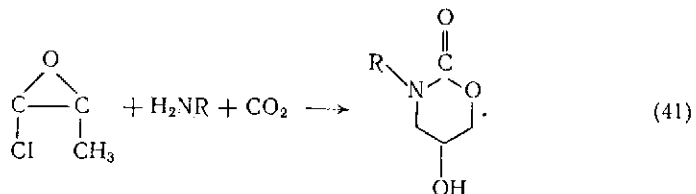
Потеря стереоспецифичности в реакции, катализируемой никелем, предположительно является результатом одноэлектронного переноса от никеля(0) к эпоксиду (схема VI. 13).

Кроме цинка, меди и никеля многие другие переходные металлы высоко активны в карбоксилировании эпоксидов; превосходными катализаторами являются соединения хрома, марганца, железа и кобальта в присутствии галогенорганических соединений [227]. Для увеличения скорости реакции использовались также галогениды рутения, родия и кадмия вместе с фосфинами [210]. Киш нашел каталитические системы, которые активны даже при комнатной температуре и атмосферном давлении [228]. Наиболее эффективным катализатором была комбинация трифенилфосфина и пентахлорида молибдена: выход пропиленкарбоната составлял 78 %.

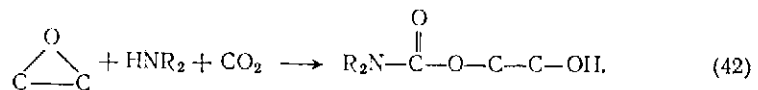
Интересным расширением рассмотренной выше реакции является превращение эпоксида и оксида углерода с участием третьего компонента, в частности аминов. В реакции замещенных эпоксидов, CO₂ и первичных аминов образуются 4-гидрокси-2-оксазолидины [229, 230]:



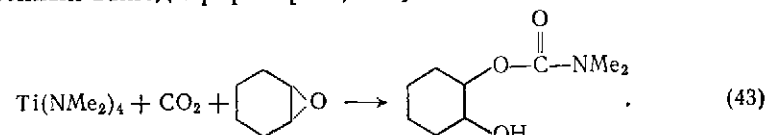
Реакции хлорметилоксирана с CO₂ и алифатическими аминами дают соответствующие гидроксиоксазины [231]:



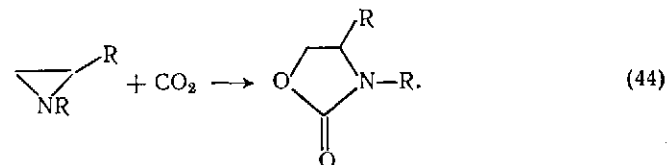
Описан также прямой синтез монокарбаматных эфиров 1,2-диолов [232, 233]:



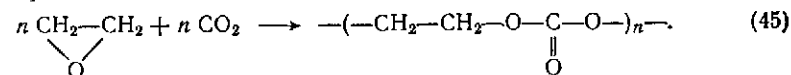
Каталитическое влияние переходных металлов на эти реакции еще не изучено, хотя некоторые стехиометрические реакции с соединениями переходных металлов исследовались — например реакция Ti(NMe₂)₄, CO₂ и эпоксида, в которой образуются монокарбаминные эфиры. При избытке циклогексеноксида наблюдали количественный выход эфиров [234, 235]:



Другая реакция CO₂ с напряженными гетероциклами — вхождение в азиридины с образованием 2-оксазолидинов. Реакция протекает даже без катализатора [236], однако наибольший выход продукта наблюдался в присутствии галогенидов аммония [237] или кислот Льюиса, например ZnCl₂ и AlCl₃ [238]:

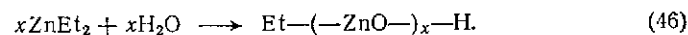


Реакция между CO₂ и эпоксидами в присутствии цинкорганических катализаторов приводит к образованию поликарбоната, который содержит мономеры в эквивалентном соотношении [239—266]:



Молекулярная масса полимера находится в диапазоне от 50 000 до 150 000, следовательно, число звеньев *n* равно 500—1500. Реакция может быть проведена в мягких условиях, т. е. при комнатной температуре и атмосферном давлении.

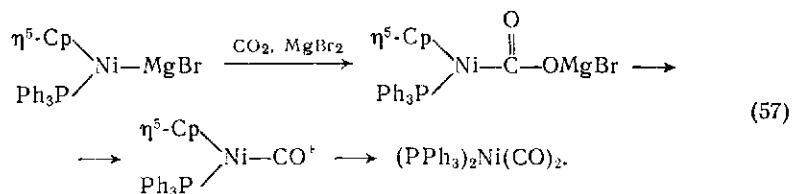
Наиболее эффективно катализируют полимеризацию смеси диэтилцинка с эквимольным количеством соединения, содержащего два активных атома водорода, например воды, гидрохинона или терефталевой кислоты:



Смеси ZnEt₂ с соединениями, имеющими лишь один активный атом водорода, неэффективны при любом молярном отношении. Можно предположить поэтому, что катализаторы имеют полимерную структуру.

Сополимеризация с CO₂ — общая реакция, в которую легко вступают незамещенные, монозамещенные и дизамещенные эпоксиды, такие как пропиленоксид и циклогексеноксид. Однако четырехчленные циклические эфиры (оксетаны) и пятичленные цик-

водила к карбонильному комплексу никеля $(PPh_3)_2Ni(CO)_2$:

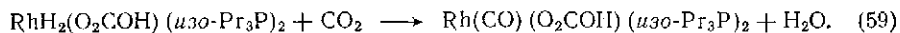


В уравнении (57) показаны и возможные интермедиаты. Роль бромид магния — кислоты Льюиса — может заключаться в активации CO_2 на первой стадии или в облегчении отщепления $OMgBr$ на второй [286].

Соединения родия легко восстанавливают CO_2 . Свобода и Хетфлейс, изучая реакцию хлоротрис (трифенилфосфин) родия и CO_2 в присутствии кремнийорганических гидридов Et_3SiH и $HSi(OEt)_3$ [287, 288], наблюдали образование карбонильного комплекса родия $RhCl(CO)(PPh_3)_2$. Попытки обнаружить аналогичный комплекс $RuCl(CO)(PPh_3)_2$ были безуспешны. Коинума исследовал эту же реакцию, но в качестве восстановителя использовал молекулярный водород [289]:

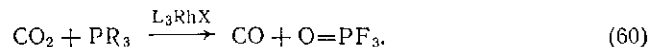


Полярные апротонные растворители, такие как гексаметилфосфортриамид, и длительные экспозиции положительно сказываются на реакции. В результате взаимодействия гидридных комплексов родия с CO_2 в присутствии H_2O образуется дигидридный бикарбонатный комплекс $RhH_2(O_2COH)L_2$, который восстанавливает CO_2 в соответствующие карбонильные комплексы Rh(I) [76]:



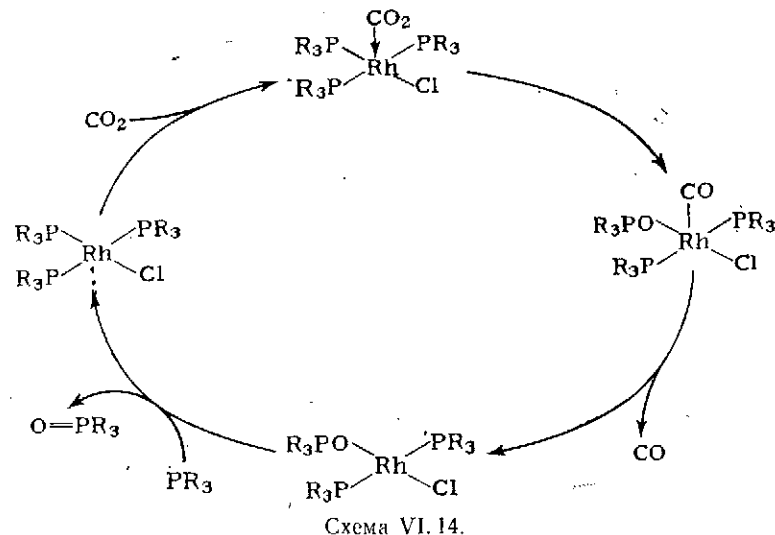
Механизм восстановления CO_2 дигидридными комплексами, возможно, включает в себя внедрение CO_2 в связь $Rh-H$ с образованием либо гидроксикарбонильных $RhH(CO_2H)(O_2COH)L_2$, либо формиатных $HhH(O_2CH)(O_2COH)L_2$ соединений. Отщепление воды завершает реакцию.

Николас нашел, что комплексы $RhCl(PPh_3)_3$ и $[RhCl(циклооклен)_2]_2$ катализируют деоксигенирование CO_2 фосфинами в среде кипящего декалина [290]:

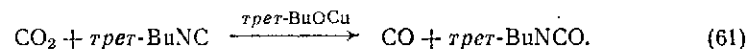


В качестве рабочей гипотезы предложен механизм, изображенный на схеме VI. 14.

Лапидус сообщил, что $Rh_4(CO)_{12}$, $[Rh(CO)_2Cl]_2$ и $RhCl(PPh_3)_3$ катализируют восстановление CO_2 до CO в присутствии $AlBr_3$ и молекулярного водорода. Наряду с CO образуются следы алканов C_1-C_5 . Хлоротрис (трифенилфосфин) родий не превращается в соответствующее карбонильное соединение [291].

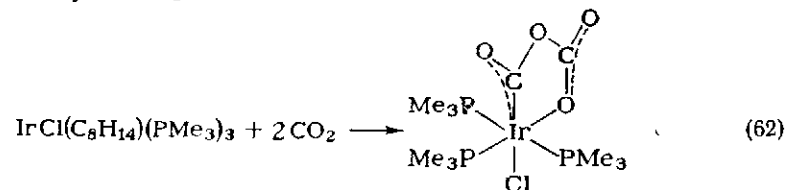


Единственный пример реакции деоксигенирования CO_2 , промотированного медью, описан Саегуса [292]. *трет*-Бутоксид меди (I) катализирует восстановление CO_2 *трет*-бутилизоцианидом с образованием оксида углерода и *трет*-бутилизоцианата:



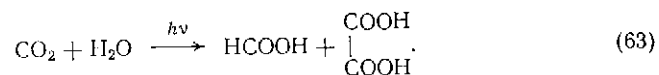
VI.5. ДИМЕРИЗАЦИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Впервые стехиометрическая реакция, в которой соединяются две молекулы CO_2 , описана Герсковичем и Гагенбергером в 1976 г. [293]. В результате реакции $IrCl(C_8H_{14})(PMe_3)_3$ и CO_2 был получен комплекс $IrCl(C_2O_4)(PMe_3)_3$. Рентгеноструктурное исследование геометрического строения молекулы этого комплекса показало, что атом углерода одной молекулы CO_2 связан с атомом кислорода другой молекулы CO_2 :

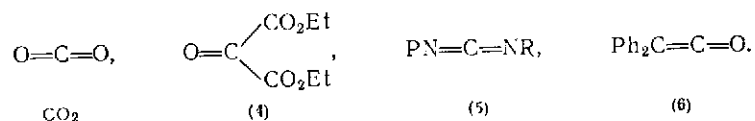


Две молекулы CO_2 могли бы соединиться и другим способом — за счет возникновения связи между двумя атомами углерода. В этом случае стал бы реальным синтез щавелевой кислоты из CO_2 . Эту реакцию исследовали Тафу и Китамура, однако без использования катализаторов на основе переходных металлов [294].

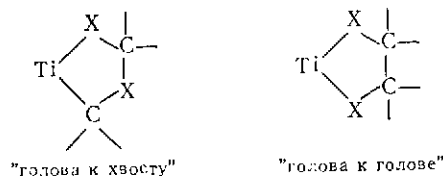
Они наблюдали фотовосстановление CO_2 при облучении нефилтрованным светом водных растворов, содержащих CO_2 , доноры, например перилен, и акцепторы, например 9,10-дицианантрацен, способные образовывать комплексы с переносом электрона. Двумя идентифицированными продуктами были муравьиная и щавелевая кислоты:



Подобная реакция, катализируемая комплексами переходных металлов, пока не найдена, хотя некоторые реакции, моделирующие такого типа димеризацию CO_2 , описаны Флориани и др. [295, 296], изучавшими сочетание молекул, аналогичных CO_2 , например диэтилкетомалонат (4), *N,N'*-ди-*n*-толилкарбодимид (5) и дифенилкетен (6), индуцируемое восстановлением с помощью соединений титана. Эти соединения можно рассматривать как эквиваленты CO_2 , поскольку их молекулы, так же как и молекула CO_2 , характеризуются одной общей особенностью — наличием активированной группы $\text{C}=\text{O}$ и/или кумуленовой структуры:

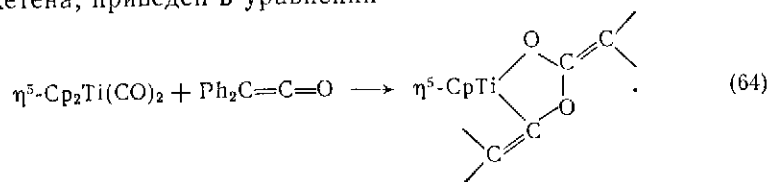


Флориани и др. установили, что направление димеризации функциональной группы $\text{C}=\text{X}$ — в вариантах «голова к хвосту» или «голова к голове»



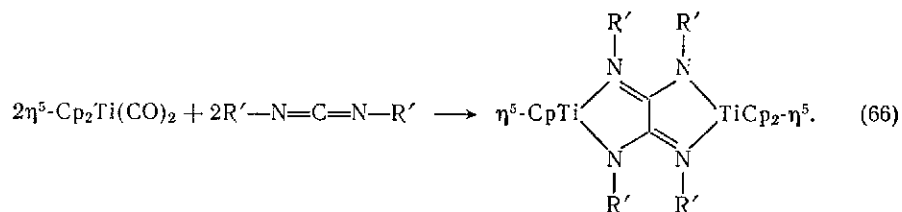
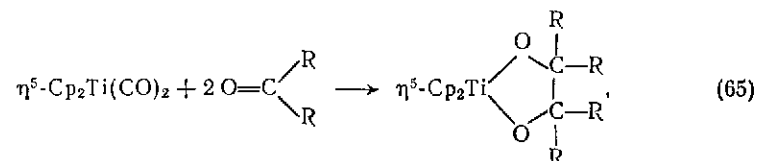
контролируется, главным образом, восстановительным потенциалом самой функциональной группы.

Функциональные группы, которые могут быть формально восстановлены титаном(II) до соответствующего дианиона, будут образовывать металлоциклы типа «голова к хвосту» или продукты, обязанные своим происхождением предварительному появлению этих структур. Пример, описывающий реакцию $\eta^5\text{-Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ и дифенилкетена, приведен в уравнении



Фенилизотиоанат и CO_2 претерпевают диспропорционирование (см. разд. VI.4), которое, возможно, также протекает через димеризацию типа «голова к хвосту» группы $\text{C}=\text{O}$.

Молекулы, труднее поддающиеся восстановлению, такие как (4) и (5), могут принимать только один электрон на первой стадии своего взаимодействия с титаном(II), причем (4) образует комплекс с расположением реагентов типа «голова к голове», тогда как (5) дает биядерный комплекс титана. В обоих случаях связь $\text{C}-\text{C}$ возникает как результат свободнорадикального процесса:



Здесь $\text{R} - \text{CO}_2\text{Et}$; $\text{R}' - n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$.

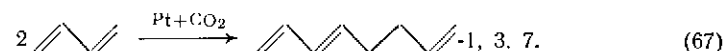
VI.6. ДИОКСИД УГЛЕРОДА КАК СОКАТАЛИЗАТОР В ГОМОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

Известно несколько примеров, в которых CO_2 используется как сокатализатор для модификации гомогенных каталитических систем. Предполагается, что в некоторых из этих реакций CO_2 входит в качестве лиганда в каталитически активный комплекс.

[Диоксид углерода эффективно используется для регулирования каталитической активности и селективности цеолитных катализаторов (см. Миначев Х. М., Исаков Л. И. // Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. — М.: ВИНТИ, 1984. — С. 3—69). — Примеч. ред.]

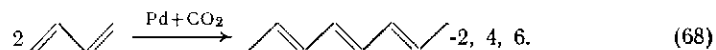
VI.6.1. ДИМЕРИЗАЦИЯ

Конле с сотрудниками исследовал влияние CO_2 на свойства катализаторов на основе переходных металлов при димеризации бутадиена. В присутствии $(\text{PPh}_3)_4\text{Pt}$ в атмосфере аргона образуется с выходом до 97% продукт реакции Дильса—Альдера 4-винил-1-циклогексен и небольшие количества побочного продукта 1,3,7-октатрисна. При замене аргона на CO_2 был обнаружен только *транс*-1,3,7-октатриен:

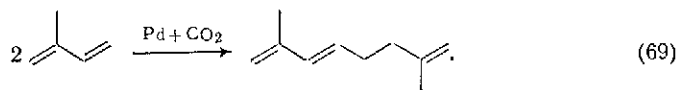


Авторы не обсуждают механизм действия CO_2 , но предполагают, что в ходе реакции образуются неустойчивые комплексы с CO_2 [297, 298]. Попытки выделить такие комплексы оказались, однако, безуспешными.

Муско также исследовал димеризацию бутадиена. Он нашел, что CO_2 усиливает каталитическое действие комплексов третичного фосфина с палладием при синтезе 1,3,7-октатриена и последующей изомеризации его в 2,4,6-октатриен [297]:

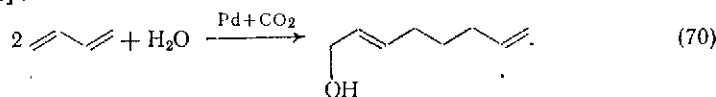


Фосфиновые комплексы палладия(0) в сочетании с CO_2 являются эффективными катализаторами димеризации изопрена типа «хвост к хвосту». В отсутствие CO_2 эти же комплексы палладия катализируют такую димеризацию с очень низкой степенью превращения:

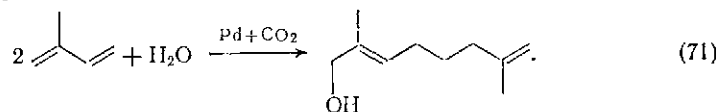


VI. 6.2. ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ

Существенное влияние CO_2 наблюдалось в некоторых реакциях теломеризации, т. е. при димеризации, сопровождающейся включением в продукт дополнительно нуклеофильной молекулы. Взаимодействие бутадиена и воды в присутствии системы $\text{Pd}(\text{acac})_2$ + трифенилфосфин под аргоном приводит к образованию в качестве основного продукта октатриена. В присутствии же CO_2 главными продуктами реакции являются октадиенолы, а выход октатриена незначителен. Следует отметить, что для протекания этой реакции достаточно каталитически малых количеств CO_2 [301, 302]:



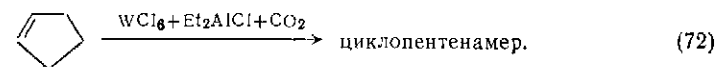
Аналогичные результаты получены при теломеризации изопрена с водой, спиртами и аминами, которая приводит к терпеновым спиртам, эфирам и аминам [303]:



VI. 6.3. МЕТАТЕЗИС

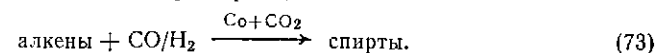
Даль'Аста из фирмы Montecatini Edison исследовал метатезис циклоалкенов в присутствии катализаторов, состоящих из гексахлорида вольфрама, трихлорида алюминия и диоксида углерода

в качестве промотора. Продукты — полиалкеномеры — после вулканизации дали эластичную резину, пригодную для изготовления шин [304, 305]:



VI.6.4. ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ

Масси из фирмы UOP обнаружил влияние CO_2 на гидроформилирование. В присутствии CO_2 и обычного кобальтового комплексного катализатора наблюдалось пониженное образование алкана и повышенное образование спирта [306]:



VI. 6.5. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Катализаторы типа Циглера — Натта, активные в полимеризации и олигомеризации алкенов, также испытывают влияние добавок CO_2 в реакционную смесь. Добавление CO_2 изменяет молекулярную массу и кристаллическую структуру продукта или активность и селективность катализатора как при получении полиэтилена [307, 308], так и полипропилена [309—312].

Для всех только что описанных процессов отсутствует точное объяснение модифицирующего влияния CO_2 на каталитическую систему и необходимы дальнейшие исследования в этой области химии CO_2 . Однако, несмотря на то, что изучение CO_2 как сокатализатора только начинается, можно видеть, что, в аспекте синтеза селективных и специфичных катализаторов, это направление весьма перспективно.

VI.7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из представленного обзора, похоже, что химия диоксида углерода, будучи распространенной на системы с участием переходных металлов, переживает свое второе рождение. Даже первые результаты открывают многочисленные возможности будущего использования CO_2 в различных химических процессах. Химики, работающие в промышленности, особенно заинтересованы в получении полезных продуктов из дешевого химического сырья CO_2 . Должны быть выполнены дальнейшие исследования реакций гидрокарбосилирования алкенов с получением насыщенных или ненасыщенных карбоновых кислот. Возможными участниками реакций с CO_2 представляются также ароматические углеводороды и алканы, содержащие активированный атом водорода.

[Внедрение CO_2 в связь С—Н бензола термодинамически несколько более благоприятно, чем в случае метана, но все же слабо эндэргонично. Описано карбосилирование бензола, тиофена, фурана, анизола и нафталина в присутствии комплексов палладия(II) с кислородсодержащими лигандами (OAc^- , acac^- ,

(dba⁻) и трифенилфосфином или фосфиноксидом. В реакционную систему вводят кроме CO₂ и ароматического углеводорода также *tert*-бутилгидропероксид. Таким образом, введение CO₂ в связь С—Н, формально не требующее участия окислителя, протекает в этих системах, по-видимому, как сопряженная реакция, потребляющая энергию процесса, идущего с участием пероксида (см. Fujiwara Y., Sugimoto H., Yamamoto Y., Tanigushi H. // Abs. XII-th Intern. Conf. Organometal. Chem. — Vienna, 1985. — P. 334; Sugimoto H., Kawata I., Tanigushi H. // J. Organometal. Chem. — 1983. — V. 256. — P. C35; 1984. — V. 266. — P. C44; J. Chem. Soc., Chem. Comm. — 1980. — P. 220). — *Примеч. ред.*

Дальнейшие исследования расширят наши знания в области взаимодействия переходных металлов с CO₂ и возможного использования диоксида углерода в качестве сырья для производства органических продуктов.

Глава VII

ГИДРОЦИАНИРОВАНИЕ

VII.1. ВВЕДЕНИЕ

VII.1.1. ПРИМЕНЕНИЕ HCN И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Применение циановодорода для промышленного синтеза привлекает к себе в последние годы серьезное внимание, поскольку этот продукт — дешевое сырье, получаемое непосредственно из природного газа [1].

Благодаря высокой реакционной способности HCN удалось найти многочисленные его применения и разработать интересные синтезы на его основе; например, большие усилия были затрачены на получение адипонитрила (предшественник нейлона-6,6) каталитическим присоединением HCN к бутадиеву (наиболее дешевый алкадиен нефтехимического происхождения).

На основе низших алкенов могут быть получены акрилонитрил и метакрилонитрил путем некаталитических реакций HCN с ацетальдегидом, ацетоном (циангидрин — промежуточный продукт в этих процессах) или оксиранами (2-цианэтанол — промежуточный продукт при синтезе акрилонитрила из этиленоксида) [2].

[Все перечисляемые здесь реакции гидроцианирования лимитируются нуклеофильной атакой цианид-аниона на атом углерода карбонильной группы или оксиранового кольца. Вследствие этого все эти реакции катализируются основаниями.

Из ацетонциангидрина путем кислотнокатализируемого метанолиза получают метилметакрилат, используемый в производстве органического стекла и некоторых эластомеров. Гидроцианирование уксусного альдегида и этиленоксида практически утратило свое промышленное значение в связи с развитием методов производства акриловой кислоты и акрилонитрила на основе пропилена. Химии циановодородной кислоты и ее производных посвящена книга: Бобков С. С., Смирнов С. К. Синильная кислота. — М.: Химия, 1970. — *Примеч. ред.*]

Циановодород и его производные применяются в тонком органическом синтезе, в частности в области стероидов, для получения весьма сложных и ценных химических соединений. В этой связи

в качестве интересных примеров производных HCN, используемых в фармацевтических синтезах, можно указать на олигомеры HCN — триазин (тример HCN); диаминмалсонитрил (тетрамер HCN) и аденин (пентамер HCN).

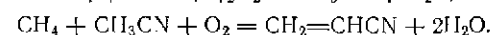
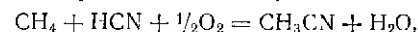
Производные HCN, такие как дициан и хлорциан, получили широкое применение; например, продукт присоединения HCN к цианамиду (дииминосукцинонитрил) считают «наиболее полезным цианоуглеродом» [3]. Малонитрил, также один из наиболее ценных препаратов синтетической химии, получают из циана и ацетонитрила. Кроме того, химия циановодорода нашла разнообразное приложение во многих областях, например: при получении удобрений (оксамид), в агрохимии (гербициды из цианурхлорида, являющегося тримером хлорциана; пестициды и антибактериальные средства из триазина или дииминосукцинонитрила); при получении фармацевтических препаратов (например, гетероциклы из диаминмалеонитрила, такие как имидазол и пуриновые производные), красителей (из цианурхлорида) и полимеров с необычными огне- и теплостойкими свойствами (из диаминмалеонитрила и дииминосукцинонитрила).

Наконец, сейчас твердо установлено, что HCN играл очень важную роль в химической эволюции и непосредственно участвовал в развитии жизни на ранних стадиях ее возникновения.

Будущее химии циановодорода особенно благоприятно, поскольку использование HCN открывает удобные и экономичные пути утилизации угля: HCN может быть получен из синтез-газа, непосредственно из CO₂ [4] или даже непосредственно из угля [5] и аммиака. Поэтому вклад HCN в экономику западных стран может оказаться значительным, хотя бы для решения некоторых частных энергетических проблем (интересно, что дициан и кислород образуют самое высокотемпературное пламя, достижимое химическими средствами).

Примечательно также, что опубликованы патенты по синтезу изоцианатов из HCN [6]. Это составило бы интересное направление применения HCN в случае технической реализации в виде экономически выгодного процесса. Производство HCN уже сейчас составляет важный путь утилизации метана (природного газа), но в этой области следует ожидать дальнейшего развития; например, из CH₄ и HCN может быть получен такой ценный растворитель, как ацетонитрил. Эта реакция, безусловно, интересный пример активации углеводородов [7].

[Окислительное планирование метана — частный случай обнаруженной Х. Е. Хчейном группы реакций окислительного метилирования (см. примечание редактора по поводу синтеза нитрилов в разделе VIII.1.1.5) — протекает при 750 °C и 0,1 МПа с выходом 70—80 %. Вместе с реакцией Хчейна (окислительное метилирование ацетонитрила) эта реакция позволяет в принципе перевести синтез акрилонитрила на основу метана вместо пропена:



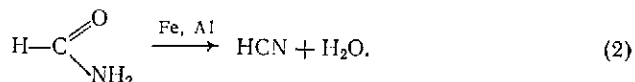
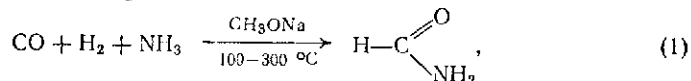
См. также ссылки [12, 13] в библиографии к главе VIII. — *Примеч. ред.*]

VII.1.2. ПОЛУЧЕНИЕ HCN

Современный промышленный способ получения HCN основан на реакции между метаном и аммиаком, хотя в процессе фирмы Shawinigen используют высшие алканы. Механизм этих реакций, по-видимому, включает в себя промежуточное образование метиленимина ($\text{CH}_2=\text{NH}$), так как это соединение найдено в аналогичных условиях при использовании катализатора на основе никеля.

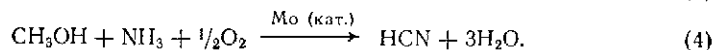
Следует отметить, что HCN является также ценным побочным продуктом окислительного аммонолиза пропилена в акрилонитрил (выход HCN может составлять до 20% по отношению к акрилонитрилу). В прошлом применяли другие методы получения HCN, например конверсию азота в цианамид ($\text{NH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$) и последующее гидрирование в HCN, либо термическое разложение триметил-аммина, получаемого из мелассы.

Фирмы BASF, Degussa и Knapsack разработали эффективный процесс, основанный на дегидратации формамида в присутствии промоторов Fe или Al (2):

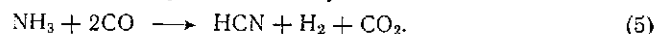


[Для синтеза формамида можно использовать синтез-газ, однако водород в реакции участия не принимает и в левой части схемы (1) может быть опущен. — Примеч. ред.]

Другой очень эффективной реакцией для получения HCN является окислительный аммонолиз метанола (4), катализируемый оксидами молибдена, Fe и Mo на оксиде алюминия или контактом, содержащим щелочной металл, Mo, Bi, Fe на SiO_2 [8]. Очевидно, что оба метода позволяют получать HCN из синтез-газа (и следовательно, из угля):



Как показывает патентная литература, возможно и прямое превращение CO и NH_3 в HCN [4], и эта реакция также может быть использована для химической утилизации угля:



Процесс требует большого количества CO, так как реакция лимитируется равновесием, и кислород вводят в качестве дополнительного фактора для сдвига равновесия за счет окисления водо-

рода на палладиевом катализаторе (в качестве добавки вводят также HCl).

Тот факт, что для получения HCN по реакции с аммиаком может быть использован уголь, имеет потенциально большое экономическое значение в связи с проблемой уменьшения расходования нефти. Однако эти способы получения HCN в настоящее время еще не могут конкурировать с процессами на основе метана, потому что они требуют высоких температур (1250°C) и других трудно осуществимых условий.

[Циановодород — эндотермичное соединение ($\Delta H_f^\circ = 31,2$ ккал/моль (130,7 кДж/моль), $\Delta G_f^\circ = 28,71$ ккал/моль (120,09 кДж/моль) — см. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. — М.: Мир, 1971); разрыв связи H—CN требует затраты (ΔH_{298}°) 122 ккал/моль, т. е. 511 кДж/моль; очень прочна связь C—C в дициане ($\Delta H_2^\circ = 130,7 \pm 2,0$ ккал/моль, т. е. $547,6 \pm 8,3$ кДж/моль) — см. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник/Под ред. В. Н. Кондратьева. — М.: Наука, 1974). По этим причинам выход HCN должен быть велик при любом термическом превращении материалов, содержащих углерод, азот и водород. По-видимому, вследствие этих причин при сгорании и термоллизе азотсодержащих синтетических материалов (полиуретаны, капрон, нейлон) в условиях пожара образуются дымы, содержащие токсические концентрации HCN. — Примеч. ред.]

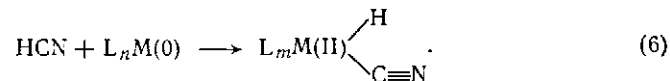
VII.1.3. СВОЙСТВА HCN

Циановодород — низкокипящая жидкость (температура кипения $25,7^\circ\text{C}$, температура затвердевания $-13,2^\circ\text{C}$), что в сочетании с его химической неустойчивостью (полимеризация — сильно экзотермический процесс — способна протекать спонтанно) и токсичностью делает его использование и хранение чрезвычайно опасными. Однако добавлением к HCN небольших количеств фосфорной кислоты или SO_2 он может быть стабилизирован. Необходимо заметить также, что CO не менее токсичен, чем HCN, и этот фактор не является определяющим при выборе одного из этих двух веществ в качестве исходных для химических синтезов. Вместе с тем синтезы на основе CO_2 с этой точки зрения имеют некоторое преимущество.

VII.1.4. СПОСОБЫ КООРДИНАЦИИ HCN

Известны четыре типа комплексов HCN [9].

Комплекс, возникающий в результате окислительного присоединения:



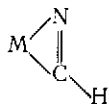
Координация за счет неподеленной пары электронов атома азота:



Координация в форме изоцианистоводородной кислоты:

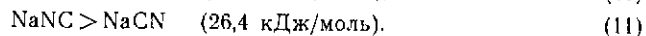
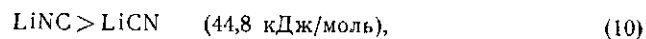


Боковая координация:



(9)

Изоцианистоводородная кислота — самый простой представитель изонитрилов, а циановодород можно рассматривать как наиболее простой нитрил. Поэтому первое соединение является лучшим π-акцептором, чем вторая таутомерная форма. Это полностью согласуется с опубликованными ИК-спектрами комплексов обоих типов [10]: хромкарбонильные комплексы с циано-группой поглощают при частотах на 10—15 см⁻¹ более низких, чем соответствующие комплексы с изоциангидридом, которые образуются путем протонирования цианидных комплексов. Действительно, простые цианиды щелочных металлов более устойчивы в изоцианидной форме, чем в цианидной [11]:



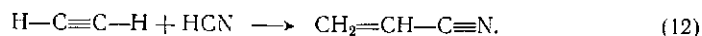
В противоположность этому HCN более стабилен, чем изоформа CNH (тепловой эффект перехода из одной формы в другую 61,2 кДж/моль), и энергия активации этой изомеризации велика (ΔH = 147 кДж/моль). При обсуждении одного из механизмов гидроцианирования алкенов рассматривалось, тем не менее, участие изоформы. Однако достоверность этой концепции в объяснении каталитических реакций остается сомнительной, поскольку комплексы изоцианистоводородной кислоты были получены только в реакциях стехиометрического протонирования. Был получен катионный комплекс циановодорода в системе CuCN + HF [12], однако и такие соединения, по-видимому, не играют существенной роли в понимании механизма реакций гидроцианирования.

VII.2. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ЦИАНОВОДОРОДА ПО КРАТНЫМ СВЯЗЯМ

VII.2.1. ГИДРОЦИАНИРОВАНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

VII.2.1.1. Гидроцианирование ацетилен

Эта реакция когда-то рассматривалась как важный промышленный процесс, так как она позволяла осуществлять прямой синтез акрилонитрила из ацетилена:



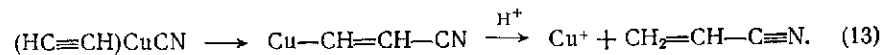
В настоящее время этот метод получения акрилонитрила устарел и замещен процессами окислительного аммонолиза пропена. Катализатором реакции служит раствор Cu₂Cl₂ в воде, содержа-

щий HCl и хлорид щелочного металла. Подобным же образом соединения меди катализируют присоединение хлорциана к ацетилену.

[Растворы Cu₂Cl₂ в воде, содержащей HCl и хлорид щелочного металла, не катализируют окислительный аммонолиз пропена, который осуществляют в газовой фазе в присутствии гетерогенного катализатора, содержащего оксиды висмута, молибдена, фосфора и промоторы. Водные растворы соединений меди(I) могут катализировать гидроцианирование ацетилена, однако более селективно и эффективно этот процесс осуществляется в растворах хлорида меди(I) в смеси диметилформамид + адиподинитрил + трихлоруксусная кислота (см. Темкин О. Н., Флид Р. М. и др. // Хим. пром. — 1969. — С. 12).

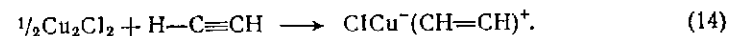
Описано также гидроцианирование ацетиленов в бензоле, содержащем Ni[P(OPh)₃]₄ + ZnCl₂ (см. Jackson W. R., Lovel C. G. // J. Chem. Soc. Chem. Comm. — 1982. — P. 1231). — Примеч. ред.]

Был предложен механизм, основанный на присоединении CuCN к координированной молекуле ацетилена, причем действие кислотной добавки заключается в облегчении разрыва связи Cu—C [13]:



[Этот механизм предложен и кинетически обоснован в работе А. А. Хоркина, О. Н. Темкина и согр. (Кинетика и катализ. — 1973. — Т. 14. — С. 336). Лимитирует процесс стадия внедрения ацетилена по связи Cu—CN, завершающаяся образованием β-цианвинильного производного меди Cu—CH=CH—CN. — Примеч. ред.]

Прунца [14] предположил, однако, существование ионного медь-содержащего комплекса



Предполагается, что ClCu⁻(CH=CH)⁺ способен вступить в прямое нуклеофильное замещение при действии цианид-иона.

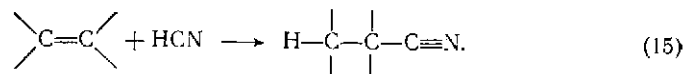
Первый механизм [реакция (13)] в действительности — это вариация хорошо известной катализируемой медью димеризации ацетилена в винилацетилен, который в данном процессе является основным побочным продуктом. Эта побочная реакция может быть все же ингибирована в некоторой степени путем добавления солей кобальта [15]. Цианирование ацетилена и алкенилгалогенидов прототируется также цианидами кобальта и никеля и палладием.

[Существующие представления не дают никаких оснований для предполагаемого в [14] восстановления меди(I) до меди(0) ацетиленом. Очевидно, нуклеофильная атака цианид-иона на катион-радикал C₂H₂⁺ должна была бы привести к образованию радикала NCCH=CH[•], признаки которого (продукты димеризации, диспропорционирования и т. д.) не обнаруживаются на практике. — Примеч. ред.]

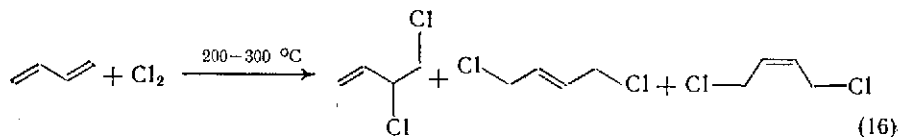
Использование в сочетании с кобальтцианидными комплексами восстанавливающих агентов, таких как Zn и NaBH₄, приводит к образованию сукцинонитрила в результате катализируемого основаниями гидроцианирования ацетилена. Однако более эффективным способом получения этого нитрила является катализируемое основаниями гидроцианирование акрилонитрила.

VII. 2.1.2. Гидроцианирование алкенов

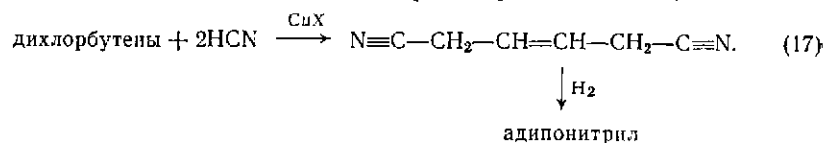
При гидроцианировании алкенов происходит присоединение фрагментов молекулы HCN к обоим атомам С двойной связи:



Этот тип реакций представляет для промышленности в настоящее время наибольший интерес, поскольку лежит в основе прямого синтеза нитрилов. Применительно, например, к бутадиену эта реакция ведет к динитрилам — предшественникам ценных мономеров, пригодных для получения полимеров (из бутадиена можно получить адипонитрил — предшественник нейлона-6,6). Первый промышленный процесс, использующий бутадиен и HCN для синтеза адипонитрила был разработан фирмой Du Pont. Однако этот процесс осуществляется не через гидроцианирование: в действительности он складывается из последовательно осуществляемых реакций хлорирования, катализируемого медью,

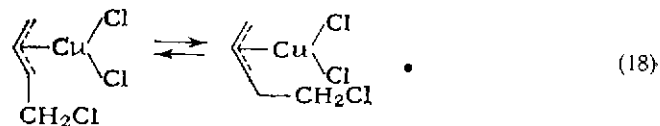


и цианирования хлорсодержащего промежуточного соединения



Смесь дихлорбутенов нагревают с HCN или NaCN в присутствии цианидных комплексов меди (17). Поскольку 3,4-дицианбутен перегруппировывается в условиях «гидроцианирования» в требуемый 1,4-изомер, то общий выход продукта становится экономически приемлемым; последней стадией является гидрирование дицианобутена в адипонитрил.

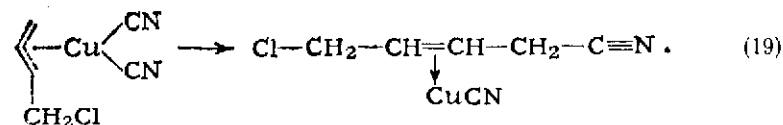
Изомеризация дихлорбутенов, катализируемая медью [13], была объяснена образованием π-аллильного комплекса меди(III) (два изомера, находящиеся в равновесии)



[Не описаны π-аллильные комплексы меди(III). Очень высокое по своему окислительному потенциалу состояние окисления меди +3 требует для стабилизации «жестких» кислородсодержащих лигандов. Вряд ли такой мягкий лиганд как алилопидная π-аллильная группа может существовать, не окисляясь в радикал или в катион, во внутренней координационной сфере меди(III). Не исклю-

чено, что в реакции участвуют не моноядерные, а полиядерные (кластерные) соединения меди, к которым присоединяется дихлорбутен, генерируя соответствующие аллильные интермедиаы. — Примеч. ред.]

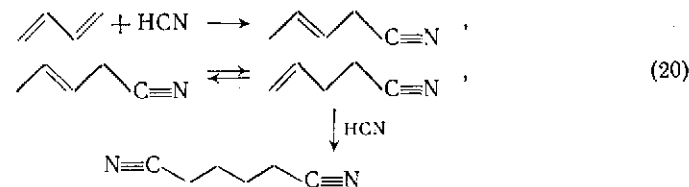
Цианирование, как полагают, происходит путем переноса цианид-иона внутри координационной сферы π-аллильного медьсодержащего интермедиаа:



Очевидно, что непосредственное присоединение двух молекул HCN к бутадиену (истинный процесс гидроцианирования) является более коротким путем получения адипонитрила, чем описанный выше процесс, имеющий три стадии.

[Главное достоинство прямого гидроцианирования не в сокращении числа стадий. Метод, включающий в себя стадии хлорирования и замещения хлора на цианидную группу, требует затрат хлора и утилизации или, точнее, уничтожения отходов неорганических хлоридов, загрязненных цианидами. Прямое гидроцианирование бутадиена лишено этих недостатков. — Примеч. ред.]

Фирма Du Pont разработала в настоящее время новый процесс, основанный на катализируемом никелем двукратном присоединении HCN к бутадиену. Реакция протекает в две стадии:



Первое присоединение идет сравнительно легко, и для этой реакции предложены многочисленные катализаторы [9]. Практически наиболее подходящими катализаторами оказались комплексы никеля(0) с фосфитными лигандами.

В прошлом рассматривались также медные катализаторы, и в последнее время они вновь привлекают к себе внимание [16]. Они проявляют себя наиболее эффективно при катализе моноцианирования алкенов с сопряженными связями (изолированные двойные связи не вступают в реакцию).

Медные катализаторы обладают определенными преимуществами перед комплексами никеля(0), потому что они не очень чувствительны к присутствию небольших количеств воды или кислорода. Поскольку, однако, медные катализаторы не могут соответственно осуществить вторую стадию гидроцианирования, они не решают проблему в целом.

Реально вторую стадию гидроцианирования можно провести в присутствии комплексов различных переходных металлов в низком окислительном состоянии [9], однако наибольшее практическое

значение имеют системы, базирующиеся на фосфитных комплексах никеля(0) совместно с кислотой Льюиса как сокатализатором.

По-видимому, кислотный сокатализатор необходим для обеспечения быстрой изомеризации пентеннитрила (равновесная стадия) и промотирования присоединения к несопряженной двойной связи 4-пентеннитрила путем облегчения образования гидридного комплекса никеля, при котором льюисовская кислота действует как акцептор цианид-иона [9]:

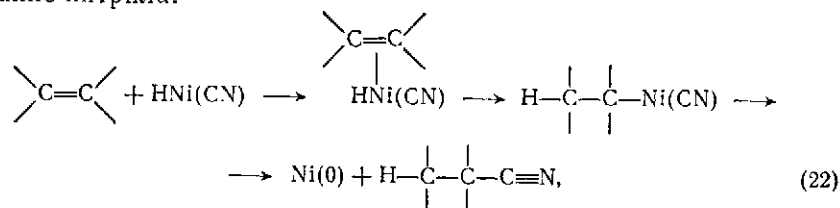


Механизм гидроцианирования с участием никелевых катализаторов, вероятно, включает в себя стадию присоединения к двойным связям гидрида никеля, образующегося, по-видимому, в результате окислительного присоединения HCN к металлу или в результате описанной выше диссоциации HCN, облегчаемой присутствующей кислотой Льюиса.

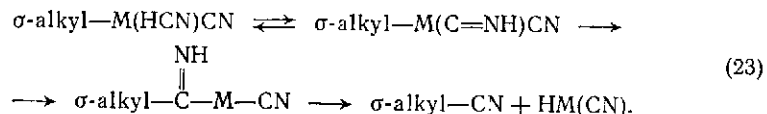
[Протонирование комплекса никеля(0) в уравнении (21) — это тоже реакция окислительного присоединения. — Примеч. ред.]

Окислительное присоединение HCN к комплексам металлов в низком окислительном состоянии доказано, в частности, на примере Ni(0) [P(OEt)₃]₄ методом ЯМР.

Алкен скорее всего, координируется при атоме металла, затем гидрид никеля присоединяется к двойной связи алкена [9b], а в последующих стадиях происходит либо восстановительное элиминирование нитрила:



либо внедрение HCN, координированной в виде изоцианистоводородной кислоты, в σ-связь углерод — металл:

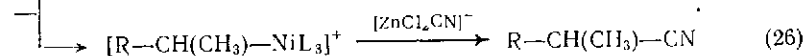
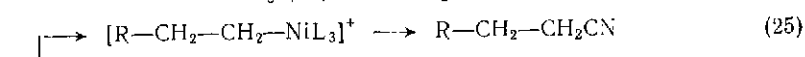
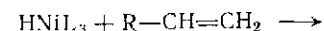


Механизм (23) был предложен на основании изучения стехиометрических реакций комплексов кобальта, однако применение его, по-видимому, ограничено.

Одна из функций фосфитного лиганда (кроме предотвращения дезактивации катализатора) — облегчить стадию восстановительного элиминирования [17].

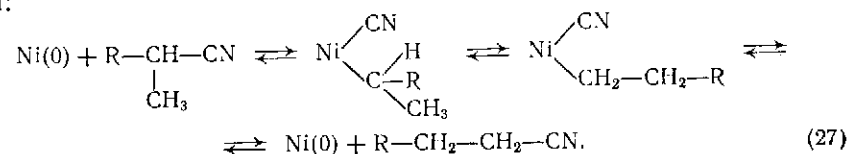
В условиях гидроцианирования алкены существуют как равновесная смесь изомеров и поэтому региоселективность присоединения HCN к алкену определяется стереохимическими особенностями

внедрения в связь Ni—H и относительными скоростями реакций (25) и (26); кислотный сокатализатор [9] также влияет на распределение продуктов.



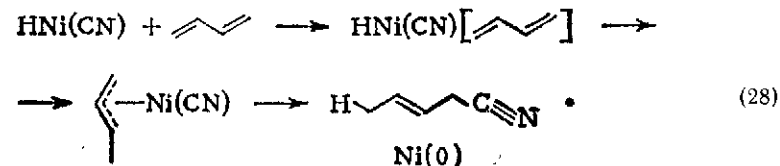
[Детально о механизме реакции см. *Druliner J. O. // Organometall.* — 1984. — Т. 3. — С. 205. — Примеч. ред.]

Селективность (отношение нитрилов нормального и изостроения) в большой мере зависит от растворителя. Необходимо иметь в виду, однако, что катализаторы на основе Ni(0) катализируют изомеризацию разветвленных нитрилов в нитрил линейного строения:



Нетрудно видеть интересную аналогию между катализируемыми никелем реакциями гидроцианирования и гидроборирования [18] (акты изомеризации (27) сродни изомеризации боранов, происходящей через стадии элиминирования и присоединения); смещение никеля в менее замещенную терминальную позицию также явно напоминает особенности химизма превращения боранов.

Гидроцианирование сопряженных диенов, например бутадиена, происходит, по-видимому, через координацию диена и образование интермедиата л-аллильного вида в результате *цис*-внедрения гидрида никеля, с последующим восстановительным элиминированием нитрила:

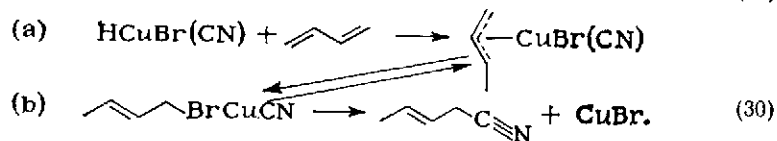
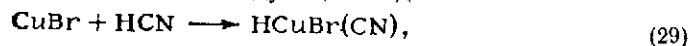


Механизм катализа медью, очевидно, связан с галогенирующими свойствами ее солей; активными являются галогениды, а CuCN, CuOAc, Cu(O₃SCF₃) и CuF неактивны. Добавление к CuCN галогенид-ионов, BrCN или кротилбромид повышает активность CuCN до уровня активности CuBr. Кротилбромид — особенно эффективная добавка, и, возможно, в процессе он является интермедиатом. По сравнению с реакцией, катализируемой чистым CuBr, скорость возрастает втрое. В результате могут быть достигнуты

выходы, превышающие 90%. Аналогично увеличивает активность катализатора LiBr [16].

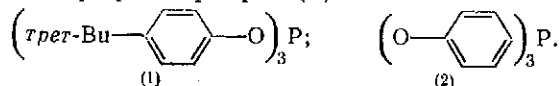
Активация HCN солями меди. При координации HCN на солях меди образуются сильные комплексные кислоты [19], среди которых обнаружены такие соединения, как например $\text{HCu}(\text{CN})_2$ и $\text{H}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$, которые промотируют обмен аллилгалогенидов с цианидным ионом.

Предполагаемый механизм гидроцианирования, катализируемого комплексами меди, имеет следующий вид:



Бромид-ион способствует образованию более кислого, чем $\text{HCu}(\text{CN})_2$, соединения и тем самым облегчает протекание стадии присоединения протона (а).

Деактивация катализатора в значительной мере обусловлена образованием цианидов, например таких, как $\text{Ni}(\text{CN})_2$ и CuCN . Роль фосфитных лигандов в катализе $\text{Ni}(0)$ состоит в предотвращении таких ингибирующих превращений. На уровень каталитической активности большое влияние оказывает структура фосфита [18]. Например, трис(*n*-трет-бутилфенил)фосфит (1) намного более активен, чем трифенилфосфит (2).

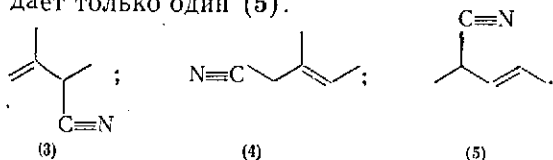


Активность медных катализаторов может быть увеличена путем добавления доноров галогенид-ионов, например HCl [16], HBr, BrCN и аллилбромидов.

Селективность гидроцианирования. Гидроцианирование сопряженных диенов всегда не очень региоселективно; в некоторых случаях обнаруживаются изомерные динитрилы, но дальнейшая изомеризация увеличивает выход одного изомера, как это наблюдается в реакциях, катализируемых $\text{Ni}(0)$.

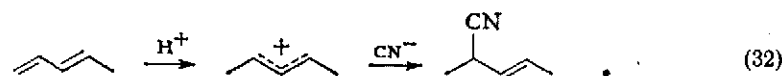
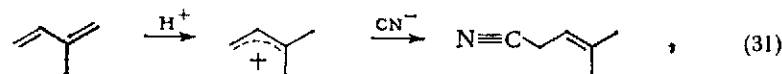
В случае гидроцианирования бутадиена в растворе никелевых катализаторов изомеризация продукта 1,2-присоединения ведет к повышению выхода продукта 1,4-присоединения; в действительности же образование первого продукта контролируется кинетикой процесса, в то время как второго — термодинамикой [18].

Из изопрена образуется смесь двух изомеров (3) и (4) [18], а пиперилен дает только один (5).



Интересно, что при гидроцианировании 1,3,7-октатриена селективно атакуется сопряженная диеновая группа, но тем не менее получается смесь изомеров [18]. С применением Ni [*n*-трет-бутилфенилфосфит]₄ совместно с сокатализатором AlCl_3 было достигнуто двукратное и троекратное гидроцианирование указанного триена, и была получена смесь моно-, ди- и трицианистых соединений.

Катализ медью характеризуется хорошей региоселективностью, обеспечивая образование продукта 1,4-присоединения HCN к бутадиену. В случае реакций с замещенными диенами (изопреном, 1,3-пентадиеном) один из изомеров преобладает, что объясняется селективной атакой на менее замещенную и стерически более доступную часть аллильного лиганда в промежуточном комплексе:



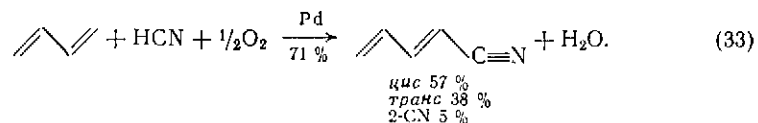
Таким образом, региоселективность медных и никелевых катализаторов существенно различна; катализ комплексами меди, вообще говоря, более региоселективен [однако в реакции (32) соединения меди не очень эффективны].

Интересный пример региоселективности наблюдался при каталитическом гидроцианировании 1-винилциклогексена, где атаке подвергалась только экзоциклическая двойная связь. При катализируемом $\text{Pd}(0)$ гидроцианировании норборнадиена проявлялась некоторая селективность в отношении экзопозиции, а присоединение второй молекулы HCN было еще более селективным [20].

Гетерогеннокаталитическое гидроцианирование этилена с применением Ni , Pd , Rh , Co на оксиде алюминия дает превосходный выход пропионитрила [21].

Ниже описаны другие возможные пути получения нитрилов из углеводородов.

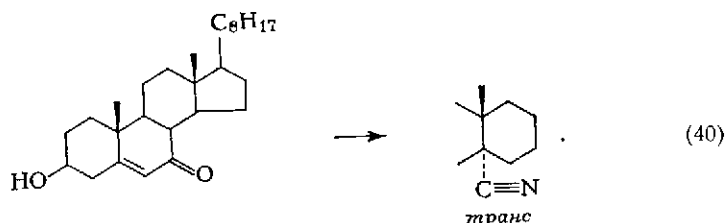
Оксицианирование алкенов. А. В результате оксицианирования этилена в присутствии палладиевого гетерогенного катализатора с необычайно высоким выходом (до 95%) образуется акрилонитрил [22], а бутадиен в аналогичных условиях дает 1-цианбутадиен:



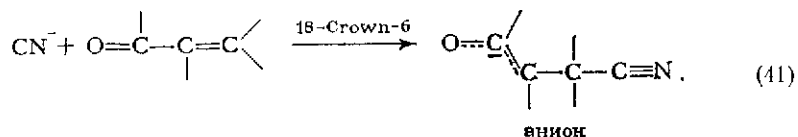
Эти реакции по своему механизму близки, по-видимому, к процессам ацетоксилирования, катализируемым палладием.

В. Оксицианирование бутадиена в присутствии $\text{CuBr} + \text{LiBr}$ приводит к образованию с небольшим выходом 1,4-дициан-2-бутена [23]. Эта реакция, по-видимому, родственна катализируемому медью оксидобромированию.

с) образование *транс*-нитрилов:



Для прототирования 1,4-присоединения цианид-аниона к сопряженному енону использовали также межфазный катализ, называемый иначе катализом краун-эфирами:



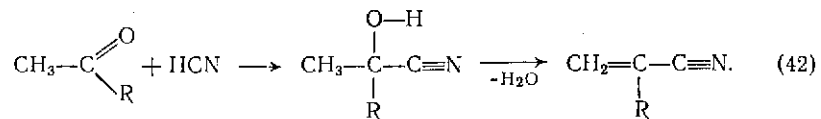
Реакция контролируется термодинамическими факторами. В качестве протонодонорного агента в реакции с анионом обычно используют циангидрин.

Проблему гидроцианирования сопряженных карбонильных соединений подробно рассмотрели Нагата и Йошиока [28]. Реакции проходят гладко, и если применяется HCN, то используют как основные, так и кислотные катализаторы. В некоторых случаях более подходящими реагентами являются цианиды (KCN, NaCN и т. д.), в частности в среде неводных растворителей [28], и даже циангидрины (например, ацетонциангидрин) использовали в качестве реагентов для цианирования.

VII.2.3. ГИДРОЦИАНИРОВАНИЕ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ C=O И C=N

Этот раздел посвящен некоторым реакциям с участием HCN, формально относящимся к гидроцианированию алкенов, но фактически составляющих особую (и очень важную) группу органических реакций.

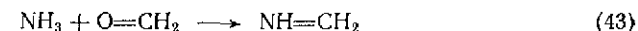
Циангидрины образуются по классической реакции альдегидов и кетонов с HCN. Эта реакция используется в промышленности для получения акрилонитрила и метакрилонитрила:



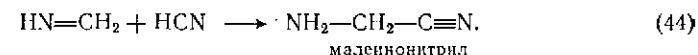
Здесь R — H, CH₃.

Некоторые кетоны не вступают в реакцию, но соответствующие циангидрины могут быть получены в лаборатории по реакции циансиллирования [29].

Имины реагируют с HCN, вообще говоря, очень энергично, и их реакции имеют как научное, так и практическое значение, поскольку они ведут к некоторым интересным соединениям, в том числе относящимся непосредственно к происхождению жизни. Так, известен ряд очень важных реакций с участием альдегидов (например, формальдегида), аммиака (или аминов) и HCN. Наиболее общая особенность этих процессов заключается в образовании иминов из альдегида и аммиака

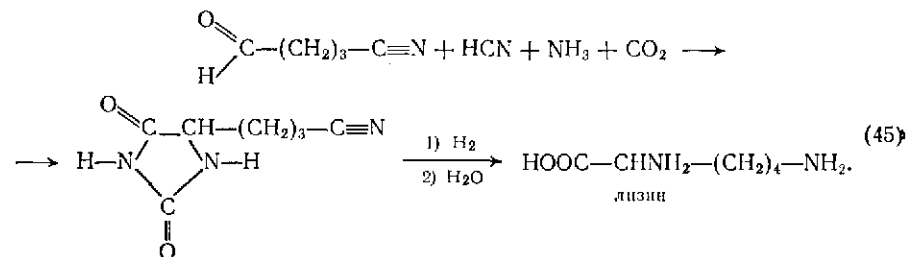


с последующим присоединением HCN и образованием очень реакционноспособного маленнитрила

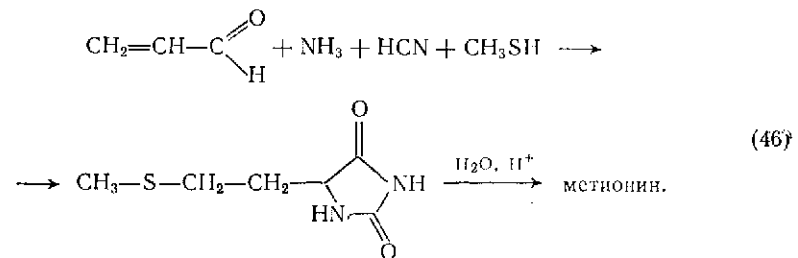


Рассмотрим кратко некоторые из этих реакций.

1. *Синтез Штрекера*. Эта реакция имеет, в частности, большое значение, когда речь идет о синтезе α-аминокислот на этапе, предшествовавшем зарождению жизни. В промышленной практике эта реакция также нашла некоторое применение. Так, из акрилонитрила промышленным способом может быть получен лизин (ценная и необходимая аминокислота, которая может служить добавкой к кукурузе в рационе питания крупного рогатого скота) [2]. Последняя стадия этого синтеза осуществляется по реакции Штрекера (DMS-процесс):



Из HCN, CH₂O и (NH₄)₂CO₃ можно получить с выходом 73% глицин (6) на схеме VII.1 [30]. Метионин получают из акролеина, NH₃, HCN через промежуточное образование гидантоина:



В экспериментах, воспроизводящих условия предбиологической эпохи, получены и многие другие аминокислоты.

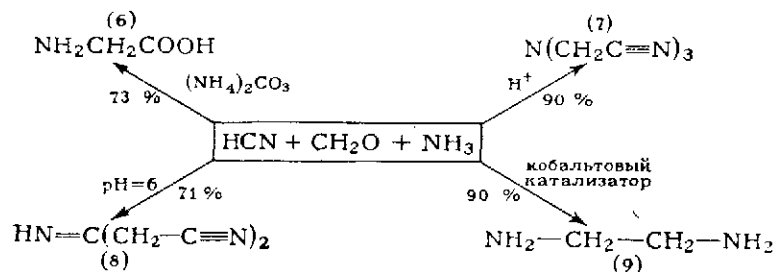


Схема VII. 1

2. В кислой среде может быть получен с высоким выходом нитрилоацетонитрил (7) — предшественник трифункциональных мономеров, используемых для получения синтетических смол [31].

3. В среде с $\text{pH} = 6$ эти же реагенты приводят к образованию иминоацетонитрила (8) [32].

4. С теми же исходными веществами на гетерогенном катализаторе (кобальт на кизельгуре) эффективно идет синтез этилендиамина (9) [33].

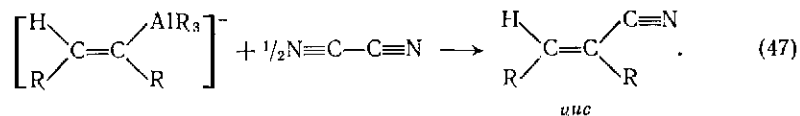
Схема VII. 1 дает в сжатом виде представление о возможностях реакций типа Штрекера: из одной и той же группы дешевых и простых реагентов могут быть получены с высокой селективностью четыре ценных химических соединения.

VII.3. ДРУГИЕ ПРИМЕНЕНИЯ HCN В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

VII.3.1. ХИМИЯ ДИЦИАНА

Дициан может быть легко получен из HCN (см. раздел VII. 3.6) и используется фактически в реакциях двух типов.

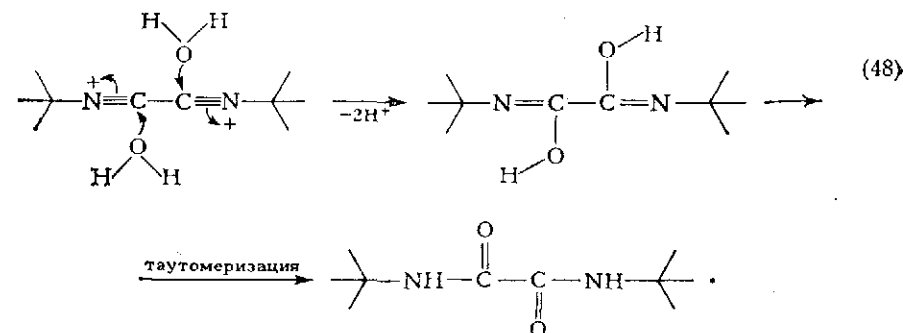
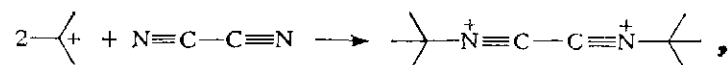
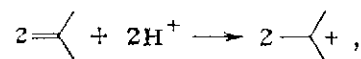
1. Реакции, протекающие с разрывом связи C—C в $(\text{CN})_2$. Некоторые из них рассматривались в разделе VII. 2.1.2 и не представляют практического интереса. Однако реакция циана с винилалюминатом является удобным стереоселективным способом получения замещенных акрилонитрилов [34]:



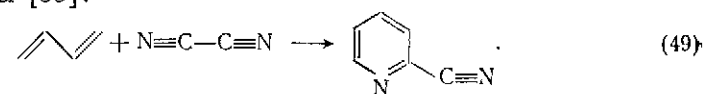
транс-Изомер может быть получен из продукта присоединения $\text{LiAl}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ к алкину.

2. Многие реакции с участием недиссоциированной молекулы $(\text{CN})_2$ имеют большое препаративное значение. Например, синтез оксамида из HCN (50), родственной реакции Риттера (48). Реакция Риттера представляет собой существенно ионное превращение, включающее в себя атаку на $(\text{CN})_2$ стабилизированного карбк-

тионного интермедата. Вследствие этого реакция идет в кислой среде:



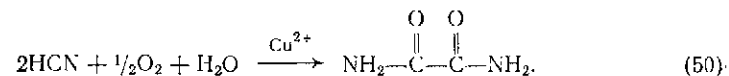
Сопряженные диены, например бутадиев, вступают с дицианом в реакцию Дильса — Альдера, образуя при этом 2-цианпиридины и 2,2-бипиридины [35]:



Присоединение HCN к $(\text{CN})_2$ приводит к образованию диминосукцинонитрила, являющегося ценным промежуточным продуктом в тонком органическом синтезе [37]. Это же соединение получают при тетрамеризации HCN, катализируемой AlR_3 — см. уравнение реакции (53); диаминоацетонитрил и диминосукцинонитрил являются таутомерами.

VII.3.2. СИНТЕЗ ОКСАМИДА

В промышленности оксамид получают путем окислительного сочетания двух молекул HCN в присутствии воды и нитрата меди в качестве катализатора (процесс фирмы Hoechst [2, 38]):



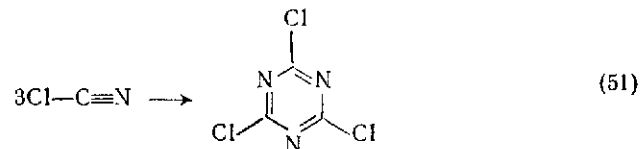
Образование оксамида происходит в результате двух последовательных реакций, каждая из которых катализируется комплексами меди: образование дициана и его гидролиз.

Благодаря своей низкой растворимости оксамид используется как удобрение длительного действия.

VII.3.3. ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ HCN И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

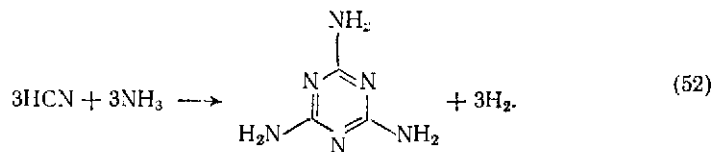
1. Циановодород в присутствии HCl легко тримеризуется, давая триазин, производные которого используются как фармацевтические препараты [3].

2. Циклотримеризация хлорциана имеет промышленное значение, поскольку получаемый тример (цианурхлорид)



является исходным веществом для производства пестицидов и красителей.

3. Из HCN и NH₃ в присутствии катализаторов — основных сульфатов Al, Ti, Zr или Fe — с высоким выходом (80—94%) получают меламина [39]. По существу, меламина является тримером дианмида:

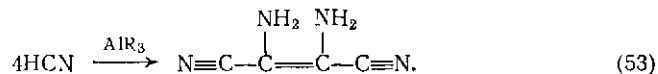


Предложен также электролитический процесс. При анодном окислении HCN в присутствии NH₄Br промежуточно образуется BrCN. Последующий аммонолиз BrCN приводит к цианамиду, который легко тримеризуется в меламина [40]. Меламина и цианамид получают также при окислении HCN на силикагеле [41]. Высокого выхода меламина достигают в том случае, если реакцию проводят в присутствии аммиака.

VII.3.4. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ HCN

Полимеризация HCN может происходить спонтанно. Это составляет практически главную опасность, связанную с данным соединением, поскольку реакция очень экзотермична; однако полимеризацию можно ингибировать добавками, например SO₂ или фосфорной кислоты.

Ход полимеризации HCN можно контролировать с помощью катализаторов. Например, диаминоалеонитрил (тетрамер HCN) может быть получен в основной среде [44] или, еще лучше, в присутствии триалкилалюминия (выход 96%, чистота 98%):



Димер (иминоацетонитрил) и тример (аминомалеонитрил) — неустойчивые соединения.

Высшие олигомеры включают пуриновые производные, такие как аденин (пентамер HCN), гуанин и гипоксантин [42]. Промежуточным соединением в этих реакциях является 4-аминоимидазол-5-карбонитрил, который образуется из диаминоалеонитрила либо фотохимически, либо по реакции с формамидином [42, 3].

Кислотный гидролиз HCN позволяет получить 4,5-дигидрокси-пиримидин совместно с небольшими количествами оротовой кислоты и 5-гидроксиурацила [46] (см. также раздел VII.3.3).

Особое внимание уделяется проблеме превращения HCN в аденин. Этот синтез иллюстрирует важную роль HCN в процессах, осуществлявшихся в предбиологическую эпоху и в последующий период развития жизни. Действительно, аденин может быть получен при самых разнообразных условиях, и некоторые реакции были даже запатентованы, например: при 50—80 МПа непосредственно из HCN и NH₃ может быть получен выход продукта на уровне 41%.

Образование аденина в водной и безводной средах протекает, по-видимому, по одной и той же общей схеме VII.2 [48], с дополнительным ответвлением, реализующимся в безводной среде и приводящим к 4,5-дицианоимидазолу (10) или азульмовым кислотам. Азульмовая кислота используется в качестве компонента удобрений и почвоулучшающего вещества [49].

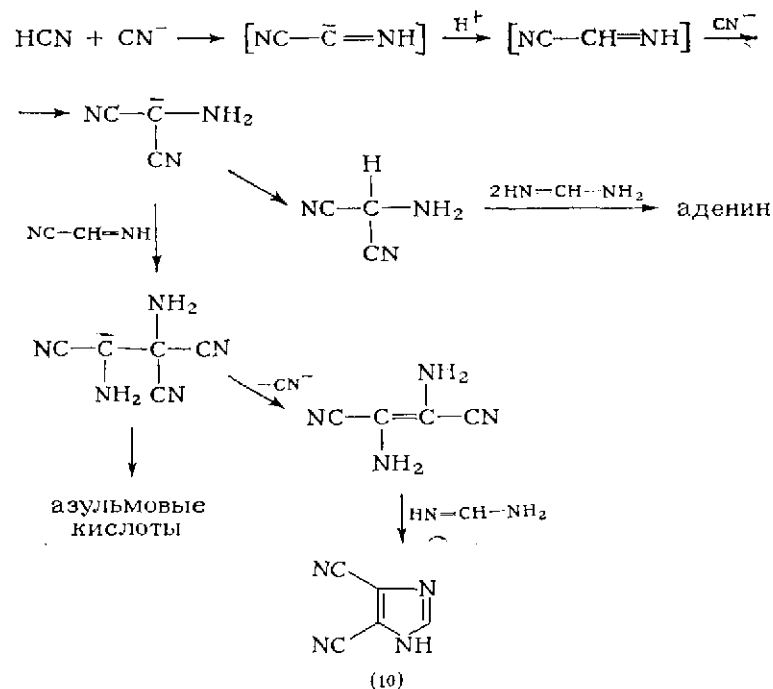


Схема VII.2.

Возможно, что при определенных условиях предбиологической эпохи могли образовываться различные пурины [53]; например, аденин образуется из HCN и NH₃ через несколько дней при 27—100 °С.

В присутствии оснований в дополнение к аденину обнаруживаются некоторые пуриновые предшественники (4-аминоимидазол-5-карбоксамид, 4-имидазоимидазол-5-карбоксамидин, совместно с формамидом и HONH—NH₂); более того, в этих условиях образуются также аминокислоты (глицин, аланин, аспарагиновая кислота).

HCN и происхождение жизни. В настоящее время представляется твердо установленным, что HCN играл решающую роль в зарождении жизни. В разделах VII.2.3 и VII.3.4 мы рассматривали реакции образования двух важнейших классов биомолекул из HCN или HCN и NH₃:

а) пуриновых производных (аденин), пиримидинов, имидазолов и проч.;

б) α-аминокислот (глицин, аланин и аспарагиновая кислота), образующихся по реакции Штрекера при условиях, имитирующих предбиологическую ситуацию [50].

Более того, экспериментально установлено, что из полимеров HCN образуются пептиды, содержащие по крайней мере 12 α-аминокислот, в результате реакций, идущих через аминоквианкарбеновые интермедиаты [51].

Предполагается, что полиаминомалонитрил (образующийся из димера HCN) является предшественником гетерополипептидов на Земле [51], правда, появление пептидов из олигомеров HCN в предбиологическую эпоху подвергается сомнению [52].

VII. 3.5. СИНТЕЗ ФОРМАМИДОВ [42]

Из HCN могут быть получены формамиды — ценные органические растворители, и эти синтезы, по-видимому, могут представлять интерес как методы, заменяющие карбонилирование аммиака и аминов. Формамиды образуются при гидролизе HCN в разбавленных слабословных средах (pH ≈ 7 ÷ 10), причем в концентрированных растворах образуются также полимеры (см. раздел VII.3.4). Диметилформамид может быть получен из HCN и CH₃OH в присутствии катализаторов TiCl₄ или TeCl₄ [43].

VII. 3.6. ОКИСЛЕНИЕ И ГИДРИРОВАНИЕ HCN

Окисление. Наиболее ценным продуктом, получаемым при окислении HCN, является дициан [55]; реакция фактически представляет собою окислительное сочетание двух молекул HCN в присутствии соединений меди, и ее механизм, по-видимому, сходен с механизмом окислительного сочетания ацетиленов [13]. При окислении HCN на серебряных катализаторах образуется также циановая кислота [56].

Путем окисления HCN в газовой фазе на силикагеле могут быть получены цианамид и меламина [41] (см. раздел VII.3.3),

а каталитическое окисление HCN на платине приводится как наиболее удобный способ разрушения HCN, в наименьшей степени загрязняющий окружающую среду [54].

Гидрирование. Гидрирование HCN на палладиевых катализаторах приводит к метиламину, диметиламину и триметиламину [30].

VII.4. ДЕЙСТВИЕ HCN НА ОРГАНИЗМ ЧЕЛОВЕКА И ПРОБЛЕМА БЕЗОПАСНОСТИ

Токсическое действие HCN связано с ингибированием цитохрома (a) — энзима, содержащего по два иона Fe(II) и Cu(I). Поскольку трансфераза, ответственная за перенос групп, содержащих серу, превращает цианид-анион в безвредный тиоцианат-ион, то проблема состоит лишь в том, как снабдить клетку достаточным количеством серы. Такой подход лежит в основе некоторых методов помощи при отравлении HCN (закрывающихся в инъекции тиосульфата натрия).

Помогают также нитриты, так как они превращают гемоглобин в метгемоглобин, который связывает HCN и защищает вследствие этого цитохромы от ингибирующего действия HCN. При отравлении HCN полезными оказываются также инъекции кобаламина (витамина B₁₂) и повышенное содержание кислорода во вдыхаемом воздухе.

Рекомендуется также внутривенное введение 50 мл 40 %-ного раствора глюкозы с витаминами B₁ и B₂ (Назарев Н. В. Вредные вещества в промышленности. Т. I — М. — Л.: Химия, 1965. — С. 236).

Глюкоза, подобно другим соединениям, содержащим карбонильные группы, связывает HCN и ионные цианиды в соответствующий циангидрид, значительно менее токсичный, чем исходный цианид. По этой причине при легких отравлениях рекомендуется пероральный прием жидких продуктов, содержащих большие количества сахаров (сиропы, повидло, варенье и др.). Возможно, что исторический казус с неудачей отравления Григория Распутина пирожным с подмешанным цианидом какао, свидетельствует не столько о легендарно могучем здоровье последнего, сколько о плохой химической подготовке князя Юсупова и его помощников. — *Примеч. ред.*

Классическим способом разрушения HCN в лабораторных условиях является его окисление щелочным гипохлоритом натрия в цианат натрия. Как наиболее эффективное и экономичное предложено каталитическое окисление [54].

Ввиду высокой токсичности HCN должен применяться в строго контролируемых условиях — совершенно обязательна хорошая вытяжная вентиляция, так же как надежные средства индивидуальной защиты и устройства для аварийной сигнализации. Промышленностью выпускаются в настоящее время удобные портативные детекторы, а также более совершенные и сложные стационарные устройства.

Глава VIII

МЕТАН

VIII. I. МЕТАН

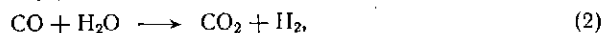
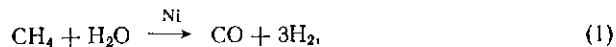
VIII. I. I. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТАНА В ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ХИМИЧЕСКИХ СИНТЕЗАХ

Метан — основной компонент природного газа и потому представляет собой один из главных источников энергии в мире. В 1979 г. его использование покрывало 16 % от общих мировых затрат энергетического топлива. Кроме получения энергии, метан в промышленности тратится на следующие основные цели:

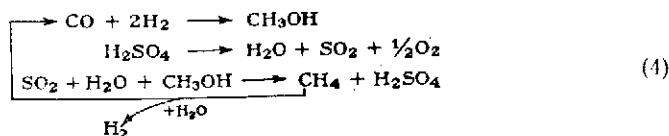
- а) получение синтез-газа CO/H_2 — см. уравнение (1) — и производство на базе этой смеси самых разнообразных химических продуктов (метанол, уксусная кислота, ацетальдегид и др.) [1—3];
- б) производство водорода — см. уравнения (1) и (2);
- в) производство галогенпроизводных [1];
- г) производство HCN [1—2];
- д) производство ацетилена [1].

VIII. I. I. I. Синтез-газ

Синтез-газ — это смесь оксида углерода и водорода, которая используется для синтеза метанола — см. уравнение (3) [1—3] и ряда других продуктов, в некоторой степени — для производства водорода (1) и в конверсии водяного газа (2):

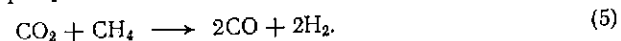


На теоретическом уровне рассматривалось получение водорода (и кислорода) расщеплением метанола и воды в циклическом процессе, в котором метан рециркулирует [4]:



Метан (синтетический природный газ — СПГ) может быть получен по реакции Фишера — Тропша из угля путем гидрирования CO (метанирования), однако этот процесс не представляет большого практического интереса, за исключением особых случаев (например, для Южной Африки), поскольку гидрированием CO можно получить гораздо более ценные продукты. В Южной Африке уделяется также большое внимание прямому получению метана путем газификации угля в присутствии водорода [5].

Получение синтез-газа (1) лимитируется равновесием и поэтому осуществляется в присутствии избытка воды, одновременно выполняющей еще одну положительную функцию — уменьшение отложений углерода на катализаторе. Поскольку по реакции (1) водорода образуется гораздо больше, чем требуется для синтеза метанола (3), то для регулирования состава синтез-газа процесс можно проводить в присутствии CO_2 :



Катализатором служит оксид никеля, нанесенный на огнестойкий материал, например на алюминат кальция (в виде колец Рашига) или на глинозем.

Этот катализатор чувствителен к отравлению серой и мышьяком (отравление последним необратимо). Поэтому природный газ должен быть предварительно очищен от сернистых соединений. Вредными для катализатора являются также отложения углерода и кокса, и их необходимо удалять с помощью пара или сжиганием в токе воздуха.

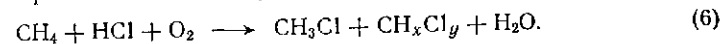
VIII. I. I. 2. Галогенирование метана

Второе по масштабу направление использования метана — его галогенирование [1], причем наиболее значительную роль в процессах замещения метана среди галогенов играют хлор и фтор.

[Технология хлорметанов, их физико-химические свойства и применение рассмотрены в книге Трегер Ю. А., Карташев А. М., Криштал Н. Ф. Основные хлорорганические растворители. — М.: Химия, 1984. Современному состоянию и перспективам развития хлорорганического синтеза посвящен специальный выпуск Журнала Всес. хим. о-ва (1985, — Т. 30, № 3; научные консультанты проф. Ю. А. Трегер и проф. Г. В. Моцарев). — Примеч. ред.]

Хлорметаны образуются при термическом хлорировании или каталитическом оксихлорировании метана. Монохлорирование достигается при десятикратном избытке метана.

Катализатором оксихлорирования служит плав $\text{CuCl}_2 + \text{KCl}$, который одновременно используется и как хлорирующий агент:



Здесь $x + y = 4$.

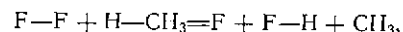
Имеются также патенты на применение нанесенных катализаторов, таких как $\text{CuCl}(\text{KCl})$ на SiO_2 , TiO_2 или $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, в присутствии LaCl_3 [6].

По своему механизму реакции между метаном и галогенами являются цепными радикальными процессами.

Четыреххлористый углерод получают также из сероуглерода и хлора. В этой реакции образуется сера, но ее рекуперировать и вновь использовать для получения CS_2 . Сероуглерод получают из элементов, и кроме того он образуется по реакции между метаном и серой (см. раздел VIII. I. I. 5).

Фторхлорметаны обычно получают из хлорметанов, в которых хлор ступенчато замещают на фтор, используя в качестве источника фтора HF.

[Прямое фторирование углеводородов — процесс очень трудно управляемый из-за чрезвычайно легкого осуществления разветвления цепей за счет стадий



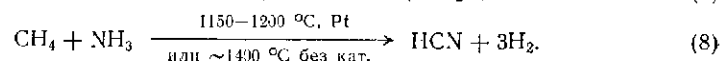
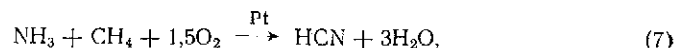
предсказанных Н. Н. Семеновым и обнаруженных А. Е. Шиловым и Н. Н. Семеновым (см. Семенов Н. Н. Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения. — М.: Знание, 1969.). — Примеч. ред.]

Реакцию проводят в гетерогенных условиях в газовой фазе на фторидах алюминия или хрома, а также в жидкой гомогенной среде в присутствии фторидов сурьмы. В одностадийном процессе фирмы Montedison — получения CF_2Cl_2 и $CFCl_3$ — осуществляют одновременно обе реакции: хлорирование и обмен $Cl-F$.

Галогенпроизводные метана (фреоны) в основном используют в качестве охлаждающих средств, растворителей для химической чистки, компонентов в производстве тефлона, наркотических веществ, средств пожаротушения, а также в химических синтезах, начиная с лекарственных средств и кончая компонентами реактивных топлив.

VIII.1.1.3. Производство цианистоводородной кислоты

Третьей крупной областью использования метана является производство цианистоводородной кислоты [1—3]; известно два метода синтеза HCN:



В процессе Андрусова (7) применяется катализатор из платины (+Rh или Ir) в форме сетки (так же как в процессе окисления NH_3); при полной конверсии за проход выход продукта составляет 60—65 %.

Второй метод — это пиролиз метаноаммиачной смеси (8) в присутствии платины, нанесенной на внутреннюю поверхность труб из α -оксида алюминия. Выход HCN достигает 80—85 % в расчете на NH_3 и 90—91 % в расчете на CH_4 . Оксид алюминия участвует в образовании истинного катализатора процесса (сплав Pt—Al). Этот метод также применяют в промышленности (процесс фирмы Degussa).

В процессе фирмы Shawinigan используют высшие алканы, так же как и метан. Процесс проводится в флюидизированном слое кокса при 1300—1600 °C. Необходимость больших затрат электроэнергии ограничивает практическую ценность данного метода лишь регионами, располагающими дешевой электрической энергией.

VIII.1.1.4. Производство ацетилена

Производство ацетилена из метана (и более тяжелых алканов) также имеет очень большое значение для промышленности [1, 7, 8]. Используемые процессы основаны на высокотемпературном пиролизе углеводородов; их отличительными особенностями являются конструкция реактора и способ подвода энергии. Энергию можно подводить с помощью электрической дуги, пламенем горения или же посредством теплоносителя. Температура обычно близка к 2000 °C.

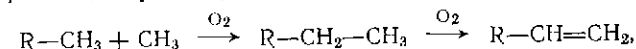
В патентной литературе заявлены различные возможные усовершенствования данного способа; например, из смеси метана и водорода, нагретой до 1750 °C в плазме, образуемой электрической дугой, при степени превращения метана 92 % получают 81 % ацетилена (аналогичная реакция, проводимая в присутствии азота вместо водорода, дает HCN) [9]. Использование реактора с платиновой проволокой, а затем реактора, заполненного кварцем, позволяет достигнуть глубины превращения метана 25 % при более низкой температуре (980 °C) [10]. Нужно также отметить, что ацетилен образуется в результате флеш-фотолиза метана.

VIII.1.1.5. Отдельные реакции

В патентной литературе раскрывается ограниченное число примеров использования метана и отдельных частных реакций с его участием; вследствие относительно низкой реакционной способности метана по сравнению с функционализированными производными число достаточно селективных реакций с метаном очень невелико. Кроме уже используемых реакций, описанных выше, в патентной литературе представлен ряд процессов, которые к настоящему времени не получили практического применения. Охарактеризуем кратко некоторые из опубликованных примеров.

Синтез нитрилов. Аммиак и метан, реагируя между собой, дают ацетонитрил [11]. Если взять дициан, то при 700 °C также наблюдается небольшой выход нитрилов (ацетонитрил, акрилонитрил). Более интересна реакция между метаном и ацетонитрилом, в результате которой образуются акрилонитрил (68 %), пропионитрил (13,8 %) и HCN (24,4 %) [12]. Реакцию проводят в присутствии воды и кислорода при 800 °C (катализатор 1 % K на кварце) или при 650—1000 °C на оксидах висмута и молибдена совместно с галогенидами калия и кальция; кислород необходим для образования акрилонитрила [13].

[Синтез акрилонитрила — один из примеров обнаруженного Х. Е. Хчейном окислительного метилирования соединений, содержащих связь C—H в α -положении к электрооакцепторной группе:



где R — CN, Ph, $CH_2=C(H)$, $CH_2=C(CH_3)$.

Возникающие в условиях окислительного метилирования (700—800 °C) соединения вступают в реакции окислительного дегидрирования. Таким образом,

найденная реакция позволяет в одну стадию получить из метана и HCN ацетонитрил, из метана и толуола — стирол, из метана и ацетонитрила — акрилонитрил, из метана и пропилена — бутадиен-1,3, из метана и изобутилена — изопреп. Наибольший технический интерес представляют синтезы акрилонитрила и стирола. — *Примеч. ред.*

Прямой синтез метанола и формальдегида. Прямой синтез метанола и формальдегида путем окисления метана является очень трудной задачей вследствие того, что эти продукты окисляются гораздо легче исходного метана (тем не менее, микроорганизмы проводят такое окисление селективно). По этой причине время контакта должно быть очень коротким [14], например, на алюмосиликатах при добавлении в качестве активирующего компонента диметилового эфира (0,2—0,5 %) образуется 4,5—5 % CH₂O [15]. Реакция представляет собой цепной процесс, инициируемый метильным и метоксирадикалами, образующимися при гомолизе метилового эфира. Отрыв атома водорода от метана протекает труднее, чем от всех других углеводородов.

Согласно [16], константы скорости отрыва атома H гидроксильным радикалом ($k \cdot 10^{-11}$, см³·моль⁻¹·с⁻¹) составляют:

$$k_{\text{H}_2} = 0,0349, \quad k_{\text{CH}_4} = 0,0392, \quad k_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1,59, \quad k_{\text{C}_3\text{H}_8} = 12,17. \quad (9)$$

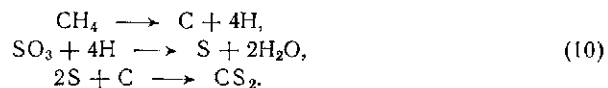
Адсорбирующиеся на поверхности заряженные частицы, возникающие из метана и кислорода, могут быть ответственны за образование CH₂O [17]; было также показано, что оксид углерода и метан образуют на никеле адсорбированный формальдегид [18].

[Образование формальдегида, возможно, является следствием взаимодействия оксида углерода с алкильными производными никеля, возникшими при окислительном присоединении метана к никелю(0). В продуктах реакции CO с метильными производными титана, образующимися в системе Cr₂TiCl₂ + Al(CH₃)₂Cl, найдены формальдегид и diketен — см. Григорян Э. А., Гюлюмян Х. Р. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Сб. VIII — Черногоровка: ИХФ АН СССР, 1980. — С. 74. — Серия I. Кинетика полимеризационных процессов. — *Примеч. ред.*]

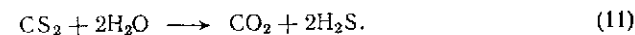
Карбоксилирование метана. Карбоксилирование метана диоксидом углерода может быть индуцировано облучением, в результате образуется сложная смесь кислородсодержащих продуктов [19], включающая метанол, этанол, 1-пропанол, 2-пропанол, метилформиат, метилацетат, ацетальдегид, этилацетат, ацетон и пропионовую кислоту.

Реакция между метаном и CO₂, меченым изотопом ¹⁴C, в электрическом разряде давала альдегиды (24 % радиоактивности альдегидной фракции за счет CH₂O) и кислоты C₃—C₇ (40 % от общей радиоактивности фракции карбоновых кислот).

Получение сероуглерода. Образование CS₂ при реакции между метаном и SO₂ [21] исследовалось довольно подробно в связи с синтезом CCl₄ (см. раздел VIII.1.1.2). По-видимому, реакция проходит в три стадии:



Последующие реакции ведут к разложению CS₂ при его взаимодействии с водой:



Этот процесс катализируют Al₂O₃, CaO, BaO, SiO₂ и алюмосиликаты.

Другие реакции. Имеются также сообщения о некоторых других очень специфичных реакциях, примеры которых приведены ниже:

1. Образование аммиака из метана, воды и азота, катализируемое рутением [22].

2. Восстановление нитробензола в нитрозобензол [23].

3. Реакция между CH₄ и CCl₄ при 718 °C (время пребывания 0,037 с), которая дает следующие продукты: CH₂=CCl₂ (молярный выход 60 %), CHCl₃ (20 %) и CH₃Cl (20 %) [24].

4. Метилирование пиридина и алкилпиридинов в положении 2, происходящее, по-видимому, по радикальному механизму [25] на никельалюминиевых катализаторах.

5. Реакции метана с карбенами: имеются сообщения о введении карбенов в метан; в качестве примера можно привести образование винилхлорида в результате реакции между дихлоркарбеном (получаемым при термическом разложении хлороформа в кварцевой трубке) и метаном [26]; если вместо метана взять циклогексан, то образуется хлорметиленициклогексан.

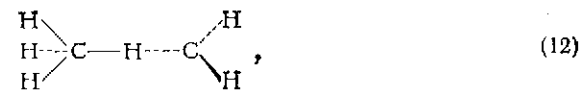
[В перечень таких реакций нужно также внести следующие:

окислительный термолиз метана с образованием технической сажи; процесс используется в промышленности;

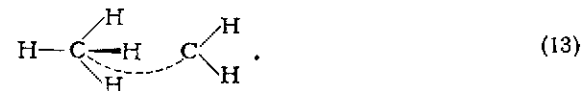
хлорирование метана и последующий термолиз последнего с образованием смеси этилена и ацетилена (процесс Бенсона); обсуждаются экономические аспекты процесса — см. Chem. Economy and Eng. Rev. — 1984. — V. 16, № 10 — P. 32;

использование метана в качестве среды для роста алмаза — см. Дерягин Б. В., Федосеев Д. В. Рост алмаза и графита из газовой среды. — М.: Наука, 1977. — *Примеч. ред.*]

Теоретический анализ внедрения триплетного CH₂ (T₁) в связь C—H метана, выполненный Дюаром [27], показал, что два метильных радикала эффективно образуются по изображенной ниже схеме



но не в результате реакции, в которой имеется взаимодействие углерод — углерод:



Вызывает некоторое удивление, что, как показали расчеты, энергия активации для внедрения CH₂ (T₁) в связь C—H метана

меньше, чем для присоединения к этилену: 15,9 кДж/моль по сравнению с 24,3 кДж/моль.

6. В некоторых патентах приведены разнообразные реакции полимеризации и конденсации, в результате которых из метана образуются различные углеводороды; например, при нагревании до 1300 °С на $MgAl_2O_4/Al_2O_3$ (импрегнированных соединениями Mg, Cr, Pt) метан превращается в этилен и бензол [28].

Метан легко присоединяется к этилену при 20 °С и атмосферном давлении в присутствии $Ti(OBu)_4 + AlEt_3$ [29] или в сильно кислых средах [30] (TaF_5 в HF), причем в последнем случае пропан образуется с селективностью 42%. Взаимодействие изобутена с метаном при 600—800 °С в присутствии 1—20% кислорода дает при глубине превращения 45% смесь изопрена (22%), изоамилена (40%) и *n*-бут-1-ена (37,7%). В аналогичных окислительных превращениях с участием толуола, проведенных теми же советскими авторами [23], получалась смесь этил- и винилтолуолов.

[Описано также катализируемое соединениями переходных металлов присоединение в мягких условиях метана к ацетилену с образованием пропена (см. Григорян Э. А., Ениколопян Н. С. и др. // Докл. АН СССР. — 1981. — Т. 257. — С. 364; Носкова Н. Ф., Соколовский Д. В. и др. // Там же. — 1982. — Т. 262. — С. 113; Носкова Н. Ф., Григорян Э. А. // Каталитические реакции в жидкой фазе: Тезисы. Ч. 2. — Алма-Ата: Наука, 1983. — С. 47), а также присоединение метана к пропену (см. Ениколопян Н. С., Гюлюмян Х. Р., Григорян Э. А. Докл. АН СССР. — 1979. — Т. 249. — С. 1380); см. также обзор: Григорян Э. А. // Усп. хим. — 1984. — Т. 53. — С. 347. — Примеч. ред.]

Имеются также предложения по использованию метана в химии полимеров. Интересно, что полимеризация (в тлеющем разряде) метана, а также этилена или ацетилена на поверхности материала значительно улучшает адгезию нержавеющей стали или алюминия по отношению самих к себе или тефлона по отношению к эпоксидным смолам, причем в случае метана получены наилучшие результаты [33].

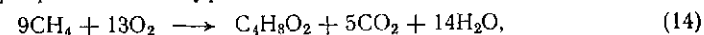
[Авторы [33] наблюдали образование тонких (< 100 нм) пленок после экспозиции материалов в среде газообразного углеводорода при тлеющем разряде. Эти пленки, в зависимости от природы газа, авторы называют полиметаном, полиэтаном и т. д. Тесно прилегают к поверхности материала, на котором они осаждаются в условиях «полимеризации», пленки не изменяют ни механических, ни транспортных (в случае биологических мембран) свойств этого материала. — Примеч. ред.]

Такое изменение свойств поверхности полимеров привлекло внимание также в связи с проблемой подбора для медицинских целей полимерных мембран, совместимых с кровью человека. С этой целью были исследованы различные органические соединения, в том числе CH_4 , причем для изменения свойства совместности полимера с кровью достаточно создания сверхтонкого слоя (< 100 нм) [34].

Полимеры образуются также при реакциях метана с Me_4Si и Me_4Sn в тлеющем разряде [35]. Полимер, полученный из Me_4Sn (слабо-желтого цвета), проявляет хорошую адгезию по отношению

к кварцу и поглощает в УФ-области, как ультрафиолетовый фильтр UV-35. Полимер, полученный с Me_4Si , бесцветен и прозрачен в УФ-области.

7. Биологическое окисление метана (микроорганизмами) в принципе может быть использовано для получения метанола и протеинов из метана. Однако практическое применение пока получила только вторая стадия (метанол → протеиновое вещество микроорганизмов). В данном случае метанол — более подходящий субстрат, чем метан, и одна из причин этого — растворимость метанола в биологической среде. Метанол (получаемый гидрированием CO и, таким образом, косвенно из метана) подвергается, например в процессе фирмы ICI, метаболическому превращению в протейны в биореакторе. Микроорганизмы, выращенные в этих условиях, сушат и используют на корм скоту. Материальный баланс используемой клеточной культуры (содержание протейна в ней 57%) [36] представлен уравнением:



причем $\Delta H = 6076$ кДж.

Удивительная эффективность энзиматического окислительного процесса дополнительно демонстрируется, кроме того, опытами по вовлечению $^{14}CH_4$ в органические кислоты цикла лимонной кислоты, в аминокислоты и муравьиную кислоту — на чайных, деревообрабатывающих и зерноперерабатывающих предприятиях [37].

VIII.1.2. АКТИВАЦИЯ МЕТАНА

VIII.1.2.1. Активация метана растворимыми комплексами металлов

Активация метана (и вообще насыщенных углеводородов) является в рамках координационного гомогенного катализа трудной задачей, и действительно, в этой области известен лишь один эффективный каталитический процесс — H—D-обмен между алканами и D_2O или $DOAc$, катализируемый $[PtCl_4]^{2-}$.

Уэбстер [38] отметил, что этот тип активации строго ограничен D—H-обменом*, и предположил, что здесь, по-видимому,

* Метан, однако, хлорируется в метилхлорид системой H_2PtCl_4/K_2PtCl_4 в воде при 120 °С под давлением, но механизм этой стехиометрической реакции, по-видимому, совершенно отличен от механизма H—D-обмена [39]. — Примеч. авт.

[В этом примечании содержится две неточности. Прежде всего, хлорирующей системой является не $H_2[PtCl_4] + K_2[PtCl_4]$ (т. е. не ионы $[PtCl_4]^{2-}$ в кислых растворах), а система $[PtCl_6]^{2-} + [PtCl_4]^{2-}$, в которой комплексы платины(IV) функционируют в качестве расходующегося окислителя, а комплексы платины(II) выполняют роль катализатора. Разумеется, механизмы двух реакций не могут быть идентичны. Тем не менее, исследованиями Л. Е. Шиловой, Л. А. Штейнмана, Г. Б. Шульпина и сотр. четко установлено, что некоторые стадии — общие для обеих реакций. В первую очередь это относится к стадиям, ведущим к образованию алкильного производного платины, которое затем либо вступает в обмен с растворителем, либо претерпевает превращение, в результате которых появляются наблюдаемые продукты хлорирования, окисления, десигрирования и др. — Примеч. ред.]

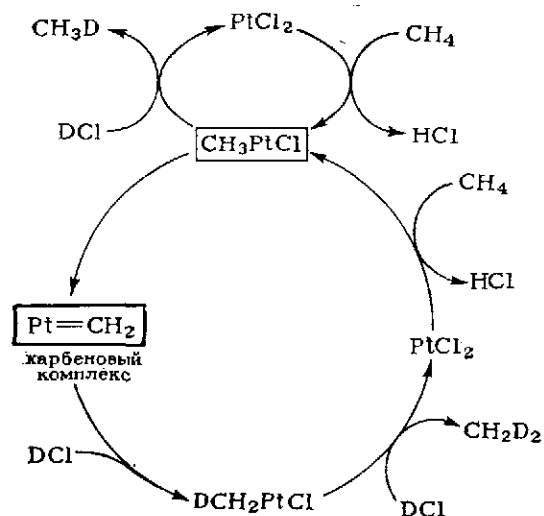


Схема VIII. 1.

имеются некоторые неизвестные пока особенности химизма, препятствующие распространению этого типа реакций на другие реагенты, кроме H и D.

[Помимо H—D-обмена в растворах хлоридов платины(II) и платины(IV) идут реакции хлорирования, окисления, а в случае гомологов метана — окислительного дегидрирования (см. Шилов А. Е., Штейнман А. А. // Кинетика и катализ. — 1975. — Т. 16. — С. 1479). — Примеч. ред.]

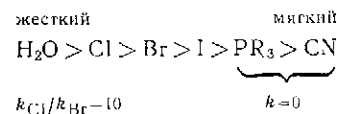
Реакция, вероятно, протекает по карбеноидному механизму. Фактически известны как гетерогенные, так и гомогенные катализаторы, ускоряющие H—D-обмен метана (или других алканов) с D₂O в системе D₂O + HOAc. В гомогенной среде при катализе [PtCl₄]²⁻ для стабилизации активных соединений используют DClO₄ и ароматические добавки (например, пирен).

Для упомянутого процесса активации алканов характерен многократный обмен: значение параметра обмена *M* превышает единицу (*M* = 1,2 ÷ 2). Заметим, что *M* вычисляется как частное от деления начальной скорости вхождения D в алкан на начальную скорость исчезновения H углеводорода. Следовательно, каждый раз, когда алкан связан с атомом платины, он претерпевает несколько обменов, прежде чем переходит в раствор. Для объяснения этих результатов в литературе [3] предложена схема VIII. 1.

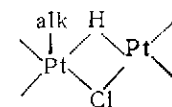
[Идея о промежуточном образовании алкильных производных платины в реакциях комплексов платины(II) с алканами, а также гипотеза об участии карбеновых комплексов во множественном обмене впервые выдвинута в работах А. Е. Шилова, А. А. Штейнмана и соотр. Образование σ-связанных органических производных платины при реакциях комплексов платины(II) экспериментально подтверждено анализом кинетических данных, ЯМР-спектрами реакционных растворов, а также встречным синтезом путем алкилирования соединений платины(II) рутуторганическими соединениями (см. Гольдшлегер Н. Ф., Лаврушко В. В., Хрущ А. П., Штейнман А. А. // Изв. АН СССР, сер. хим. — 1976. — С. 2174; Гольдшлегер Н. Ф., Моисеев И. И., Хидекель М. Л., Штейнман А. А. // Докл. АН СССР. — 1971. — Т. 198. — С. 380; Шилов А. Е., Штейнман А. А. // Кинетика и катализ. — 1977. — Т. 18. — С. 1129). — Примеч. ред.]

Общепринято, что в реакциях H—D-обмена активны комплексы Pt(II), потому что Pt(IV) координационно насыщена (18-электронная оболочка), тогда как Pt(0) — слишком мягкий акцептор. Активация связи C—H начинается с нуклеофильной атаки связи C—H на металл и завершается окислительным присоединением. Действительно, «мягкие» лиганды (которые образуют более

устойчивые комплексы с «мягкими» ионами Pt(II), чем с «жесткими») ингибируют обмен, и их активность изменяется параллельно шкале ЖМКО (Пирсона):



Стабилизирующее воздействие жестких лигандов на биядерные платиновые комплексы также отмечается как важный момент в понимании механизма активации алканов:



Более того, энергетический разрыв между Pt(II) и Pt(IV) увеличивается при наличии мягких лигандов, потому что они оттягивают электроны от металла и вследствие этого стадия окислительного присоединения еще более затрудняется.

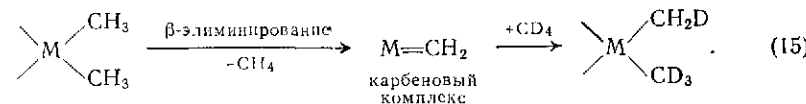
Другой фактор — замещение Cl⁻ в [PtCl₄]²⁻ на другие лиганды. Так, [PtCl₂L₂]⁻ — более активное соединение, и его образование облегчается «жесткими» лигандами.

[Образование комплекса PtCl₂L₂ не облегчается «жесткими» лигандами. Можно, однако, ожидать, что «жесткие» кислородсодержащие лиганды могут облегчать образование алкильных производных платины. — Примеч. ред.]

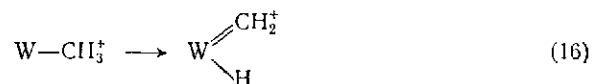
Несобычный эффект делокализации протона на атомах Pt, встречающийся в гидридных платиновых кластерах, представляет собой еще один фактор, который может служить причиной почти уникальной эффективности этого металла в протонном обмене.

[Не очень ясно, какое отношение имеет делокализация протона на атомах платины в кластерах к обмену, катализируемому моноядерными комплексами. Очевидно, однако, что ни об уникальной, ни о почти уникальной способности комплексов платины катализировать обмен говорить не следует. В первой работе А. Е. Шилова и А. А. Штейнмана и соотр., которой датируется открытие способности комплексов металлов активировать алканы (Гольдшлегер Н. Ф., Тябин М. Б., Шилов А. Е., Штейнман А. А. // Журн. физ. химии. — 1969. — Т. 43. — С. 2174), сообщалось об H—D-обмене алканов с D₂ в растворах комплекса кобальта (Ph₃P)₃CoH₂. Сейчас известна также способность комплексов титана, ванадия, вольфрама, рутения, осмия, родия, иридия, палладия активировать связи C—H в алканах. В комплексах железа этот эффект проявляется только в том случае, если алкильная группа является стерически доступным для атома металла фрагментом лиганда — Примеч. ред.]

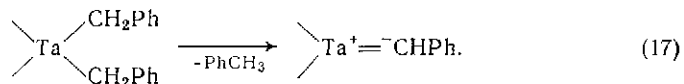
Катализаторы типа Циглера тоже ускоряют H—D-обмен, например при взаимодействии CD₄ с метилалюминием, и для этого случая также предложен [40] карбеноидный механизм с образованием карбенового комплекса путем β-элиминирования метана:



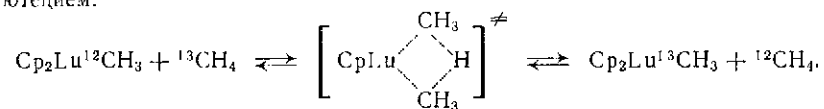
Гипотезу о карбеновом механизме активации алканов, как считают, поддерживают две характерные особенности σ -метильных комплексов [38] — α -отщепление водорода:



и β -отщепление бензильной группы:



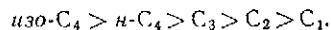
[Другой механизм обмена реализуется в случае бис(η^5 -циклопентадиенил)метиллютеция. В растворах циклогексана- d_{12} это соединение обменивается с метаном, меченым ^{13}C , причем метка переходит в алкильную группу, связанную с лютецием:



Циклогексан не вступает в реакцию с Cp_2LuCH_3 , но этан и пропан реагируют, хотя и медленнее, чем метан (Watson P. L., Parshall G. W. // Acc. Chem. Res. — 1985. — Т. 18. — С. 51). По-видимому, родственный процесс лежит в основе открытого в 1970-х гг. Н. С. Ениколоповым, Э. А. Григоряном и Ф. С. Дьячковским «алканолиза» связи переходный металл — углерод, наблюдающегося при действии метана на органические производные титана, ванадия, железа и др. Эта реакция ответственна за обрыв цепей полимеризации олефинов в системах Циглера — Натта и позволяет гладко регулировать молекулярную массу полиолефина (см. Гигорян Э. А. // Усп. химии. — 1984. — Т. 53. — С. 347). — Примеч. ред.]

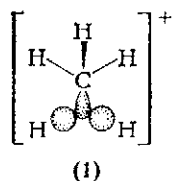
VIII.1.2.2. Активация метана сверхкислотами

В растворах сверхкислот метан реагирует, образуя гомологи (этан, пропан и т. д.) и водород [41]. «Магические кислоты» ускоряют олигомеризацию алканов (даже метана) с образованием олигомеров порядка от 100 до 700. Реакционная способность изменяется в такой последовательности [42]:



Для активации необходимо взаимодействие σ -связи C—H с кислотным центром.

Хогевен допускает существование линейного переходного состояния [43], однако Олах считает, что в результате «фронтально-боковой» атаки на связь C—H образуются трехчленные циклические катионные частицы (I):



VIII.1.3. МЕТАН В ПРИРОДЕ

Обширные месторождения метана находятся в различных частях мира (в Европе, Азии, Северной Америке, Африке). Метан заключен в прочных сводчатых геологических образованиях, препятствующих его выходу на поверхность Земли.

По-видимому, метан берет свое начало от ископаемого биологического вещества (аналогично нефти) и возник при дегазации и крекинге жидкой массы в давние геологические эпохи. Однако в образовании природного газа могла сыграть важную роль и дегазация материала земной коры: метан в этом случае возник в результате гидролиза карбидов. Заслуживает внимания и то обстоятельство, что метан, по всей видимости, присутствовал в первоначальной атмосфере Земли (он действительно имеется в атмосфере больших планет Солнечной системы) и участвовал в фотобиологических процессах совместно с другими компонентами, такими как аммиак и вода. Считается реальным образование в ходе реакции между CH_4 и NH_3 еще одного важного предбиологического вещества — HCN , а также и других исходных соединений, например цианидов; в лабораторных условиях в электрическом разряде из смеси $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ были получены такие биологические вещества как порфирины [44]. К этому можно добавить образование в полукоронном и дуговом разрядах в смеси $\text{CH}_4 + \text{NH}_3$ алкиламинопропионитрилов совместно с пиридинными и пиримидиными гетероциклами [45], а также образование в электрическом разряде аминокислот (главным образом, глицина) из CO_2 , аммиака и метана [46]. Метан образуется в природе и в настоящее время при биологическом разложении органического материала, и использование биомассы как локального источника энергии привлекает к себе сегодня определенное внимание.

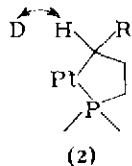
VIII.2. АЛКАНЫ

VIII.2.1. АКТИВАЦИЯ АЛКАНОВ КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ

Высшие алканы также активируются солями платины. Разумеется, вследствие более сложного строения реагентов реакции могут идти по нескольким направлениям, и в литературе приводятся различные частные особенности механизмов процессов. Например, существенной особенностью активации алканов, приводящей к изотопному обмену, может являться образование биядерных платиновых комплексов с алкильными бирадикалами, действующими как мостиковые бидентатные лиганды. Кроме того, анализ реакционной способности различных алканов свидетельствует о ее корреляции с потенциалом ионизации и указывает также на важность стерических факторов.

Большое внимание уделялось также внутримолекулярной активации связи C—H в лигандах, координированных с платиной [37]. Наиболее вероятным и объясняющим наблюдаемую регио-

селективность является образование пятичленных циклических структур (2):



VIII.2.2. АКТИВАЦИЯ АЛКАНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

1. Гидрогенолиз углеводородов катализируется на поверхности металлов, например платины. Принятый механизм постулирует образование карбеновых промежуточных соединений (см. в разделе VIII.1.5 о карбенах).

2. Изомеризация алканов на платиновых катализаторах также включает в себя образование карбеновых интермедиатов, а механизм реакции очень похож на механизм метатезиса алкенов [3].

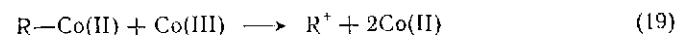
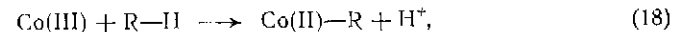
3. Дейтеро-водородный обмен катализируется поверхностями разных металлов. Дейтерообмен между CH_4 и неопентаном обнаружил обратимое образование 1,1-диадсорбированных радикалов на придин, что позволило предположить существование карбеновых интермедиатов при 1,5-циклизации алканов [47]. Роль частиц, образующих множественные связи с поверхностью в реакциях алканов, катализируемых металлами, подчеркнул Гуши [48], который нашел, что в случае никелевых катализаторов при H—D-обмене углеводородов C_1 — C_6 самоотравление увеличивается с длиной цепи, как предполагается, из-за образования при высоких температурах многократно связанных соединений; отравление является следствием появления твердых отложений и затруднения десорбции. Например, в случае гексана скорость H—D-обмена уменьшается с образованием бензола и гидрогенолизом. В этой же связи отметим исследование CH_4 —D-обмена на медно-родиевой пленке [49], которое показало, что образование карбидов ускоряется при переходе к сплавам и что в этих условиях также происходит 1,5-циклизация пентана и гексана [49].

Без сомнения, на активацию алканов металлами оказывают влияние самые разнообразные факторы, например было найдено, что множественный обмен, промотируемый никелем, нанесенным на SiO_2 , ускоряется не только с ростом температуры, но и с увеличением размера никелевых кристаллитов [50].

В работах Итикава [51], выполненных на слоистых соединениях графита, более глубоко исследовано влияние тонких особенностей структуры каталитических участков на характер активации углеводородов (в том числе CH_4). Слоистые соединения графита и калия промотируют H—D-обмен в метане, но скорость реакции сильно зависит от отношения C/K: при 300°C C_{24}K обеспечивает более высокую (в 2 раза) скорость, чем C_6K . Молекулярные сита при 600°C также активны в реакциях обмена CH_4 — D_2O [52].

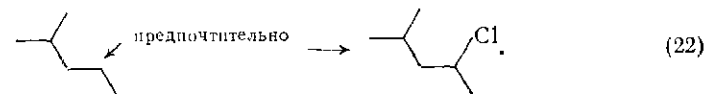
VIII.2.3. АКТИВАЦИЯ АЛКАНОВ ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ

Этот часто встречающийся тип процессов включает в себя перенос электрона от связи C—H к металлу с образованием радикал-катионов. Однако окисление алканов ацетатом кобальта (III) происходит, по-видимому, через образование комплекса кобальта с радикалом [53].



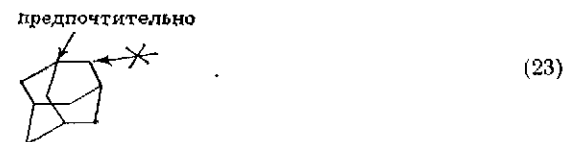
Необычайная региоселективность, наблюдаемая при хлорировании алканов четыреххлористым углеродом (20), объясняется сочетанием резонансной стабилизации структур без связи со стерическим контролем образования координированного радикала.

Пример: региоселективное хлорирование 2-метилпентана:



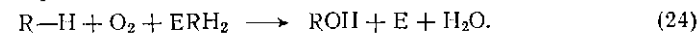
Атака на позицию 4 оказывается более вероятной, нежели ожидаемая исходя из принципа радикальной стабилизации атака на позицию 2 при третичном углеродном атоме: стерические затруднения делают позицию 4 более предпочтительной по сравнению с позицией 2, в случае которой электронная стабилизация для образования радикала или катиона выше.

Следует отметить, что адамантан хлорируется более селективно по стерически менее затрудненной третичной позиции, в противоположность обычным радикального типа реакциям хлорирования:



VIII.2.4. АКТИВАЦИЯ АЛКАНОВ МЕТАЛЛОЭНЗИМАМИ

Алканы (даже метан) могут быть окислены ферментативно с образованием спиртов:



Необходимо заметить, что фермент не активирует углеводород, а скорее, образует очень активный кислородный комплекс [3]: координированный гидроксильный радикал должен был бы

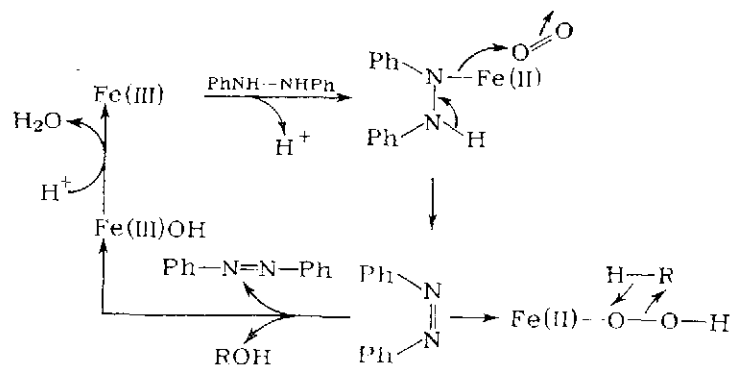


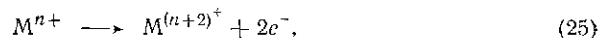
Схема VIII. 2.

быть реакционноспособной частицей, а его селективное действие должно быть следствием определенного протенного окружения каталитического центра.

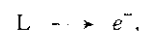
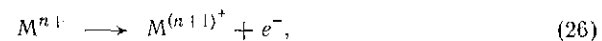
Гидроксидирующая активность энзима Р.450 имеет очень большое значение, например в процессах обезвреживания. В связи с этой проблемой были исследованы некоторые биомодельные реакции, и они действительно позволили точнее представить эффекты, действующие при ферментном каталитическом центре. Например, Мимун [54] осуществил гладко протекающее гидроксидирование насыщенных углеводородов в присутствии комплекса железа с гидразобензолом и кислородом и предложил схему превращений VIII. 2.

[Гидразобензол в этой реакции выполняет функции не только лиганда, но и соокисляющегося субстрата — явление широко распространенное в моделях биологического окисления. — *Примеч. ред.*]

Эта реакция является результатом процесса переноса двух электронов от донорного лиганда к кислороду. Мимун рассмотрел схемы переноса электронов от металла к кислороду; выделены три случая:



например $Sn^{2+} + V^{3+}$;



где L — RSN , RON , RNH_2 ;



Случай (27) имеет особое значение, поскольку он относится к биологическому окислению. Металл фактически действует как «электронное реле» между лигандом и кислородом.

[Более точное определение механизма катализа, представленного схемой (27), дал в начале 60-х гг. К. Б. Яцимирский, который обратил внимание на то, что катализатор в подобных схемах действует в качестве посредника или медиатора между донором и акцептором электронов. Соответственно, механизм получил название «медиаторной схемы». — *Примеч. ред.*]

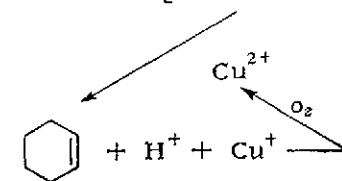
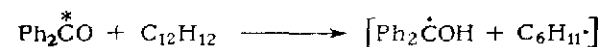
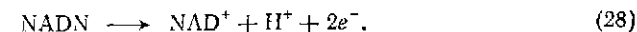


Схема VIII. 3.

В биологических системах два электрона приходят от NADH:



Здесь NADH — никотинамидадениндинуклеотид.

Эти электроны передаются кислороду через железо- и медьсодержащие ферменты.

Аналогично в качестве реакции, моделирующей биологические процессы, описано фотохимическое дегидрирование циклогексана в присутствии комплекса $Cu(II)$ с бензофенолом [55], гладко протекающее при комнатной температуре (схема VIII. 3).

Следует заметить, что ион Cu^{2+} — наиболее эффективный ион в радикальном окислении.

Глава IX

КАРБЕНЫ

IX.1. ВВЕДЕНИЕ

Карбены — органические соединения двухвалентного углерода. Это весьма реакционноспособные частицы, обнаружить которые возможно только с помощью достаточно тонких методов. Карбены выступают в качестве промежуточных соединений во многих практически используемых органических реакциях, и прогресс в понимании механизма некоторых очень важных промышленных процессов выявил решающую роль в них карбеновых частиц. Действительно, карбены промежуточно образуются в следующих осуществленных в промышленности реакциях:

1) метатезис алкенов;

2) синтез Фишера — Тропша;

3) активация алканов, например в перегруппировках; значительная информация, касающаяся активации алканов, получена в результате изучения изотопного H—D-обмена (см. раздел IX.14.2.1).

Карбены могут фигурировать в качестве свободных частиц в органических реакциях или входить в состав комплексов с металлами (карбеноиды).

[Термин «карбеноид» в начале развития химии карбенов использовали для обозначения веществ, способных при своих превращениях гетерировать карбены (например, хлороформ или диазоуксусный эфир называли карбеноидами). Этот термин, отчасти сохранив свое первоначальное значение, распространился в наши дни и на карбеновые комплексы металлов, что вносит путаницу в литературу, посвященную этой активно развивающейся области химии. В отечественной литературе этот термин широкого распространения не получил (см., например, выпуск Журнала Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. - 1974. - Т. 24, № 5, посвященный современному состоянию и последним достижениям химии карбенов; научный консультант — член-корр. АН СССР О. М. Нефедов).

В русской химической литературе суффикс «оид» придает термину смысл схожести с неким прототипом: ср. «металл» — «металлоид», «лантан» — «лантаноид» и др. В связи с изложенным, в этой книге английский термин «карбеноид» переводится словами «комплекс с карбеном», «карбеновый комплекс» и др. — *Примеч. ред.*]

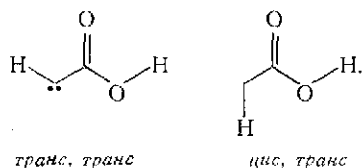
В результате такой координации может быть достигнута стабилизация карбеновых соединений, имеющая большое значение, в частности, улучшение селективности и эффективности некоторых карбеновых реакций является следствием промежуточного образования таких реакционноспособных комплексов.

В последние годы был опубликован ряд очень подробных обзоров и монографий, посвященных различным аспектам химии карбенов [1—13], поэтому для полного охвата литературы по данному вопросу мы сошлемся на эти публикации и в дальнейшем рассмотрим лишь главные аспекты участия карбенов в химических превращениях, а также разберем некоторые последние наиболее значительные и оригинальные работы.

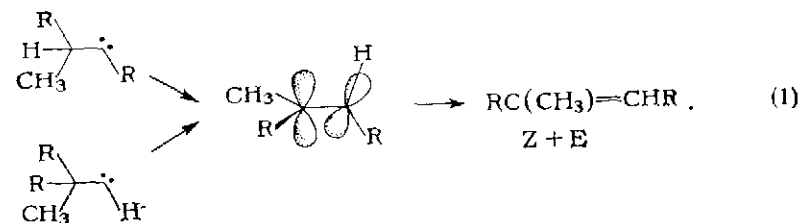
IX.2. СТРОЕНИЕ КАРБЕНОВ

Согласно классическим представлениям, карбены участвуют в органических реакциях в двух своих основных состояниях — триплетном и синглетном, что обуславливает различие селективностей некоторых из этих реакций. Например, метилен — простейший карбен — может существовать в трех состояниях (S_0 , T_1 и S_1), и каждое характеризуется различиями в мультиплетности и геометрии (для S_0 угол связи равен 107° , для T_1 — 142° , для S_1 — 180°), как показывают спектральные данные [3]. Наиболее существенными состояниями в реакциях метилена являются S_0 и T_1 , причем T_1 более устойчиво ($\Delta E = 41,9$ кДж/моль).

Рассчитана геометрия карбалкоксикарбенов ($:C(R)COOR'$) — карбенов, наиболее часто встречающихся в органическом синтезе [14]. Триплетному состоянию отвечает плоское расположение лигандов при атоме С, причем возможно существование двух конформаций:

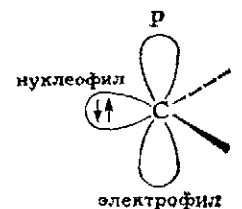


В противоположность триплету синглет изогнут: плоскость ($\text{H}-\text{C}-\text{C}$) перпендикулярна плоскости ($\text{C}-\text{C}-\text{O}$), причем неподеленная пара атома кислорода взаимодействует с вакантной орбиталью карбена, стабилизируя всю конфигурацию. Энергетический разрыв между этими синглетом и триплетом меньше, чем в случае метилена (29,3 и 41,9 кДж/моль соответственно). Имеется интересное предположение о существовании некоего реакционноспособного промежуточного «фантомного» синглета [15], выдвинутое для объяснения образования смеси *Z* и *E* стереоизомеров, имеющих, естественно, один и тот же состав и образующихся из двух различных исходных карбенов:



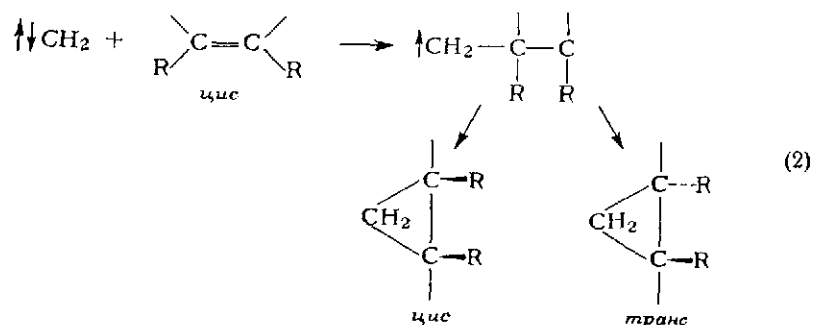
IX.3. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КАРБЕНОВ

Синглетные карбены — амбивалентные частицы и могут, в принципе, действовать и как электрофилы и как нуклеофилы благодаря наличию вакантной *p*-орбитали (как в карбокатионах) и неподеленной пары электронов:

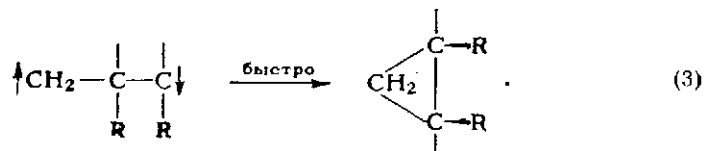


В общем случае синглетные карбены ведут себя как мягкие электрофилы, за исключением соединений, содержащих электрондонорные заместители (например, $:C(OCH_3)_2$ — нуклеофил). В отличие от них, триплетные карбены реагируют как бирадикалы, и поэтому реакционная способность синглетных и триплетных карбенов весьма различна: синглеты реагируют по согласованному (concertному) механизму, и ввиду этого циклоприсоединение с их участием протекает стереоспецифично (см. раздел IX.9.1). Напротив, триплетные карбены присоединяются как бирадикальные соединения, и циклоприсоединение, в котором они участвуют, может не быть стереоспецифичным, поскольку вращение вокруг связи

C—C бирадикального интермедиата может происходить быстрее циклизации:



Доказано, однако, что даже синглетный $:\text{CH}_2$ может реагировать по радикальному механизму, однако циклизация бирадикального интермедиата всегда будет идти быстрее, чем вращение:



Более того, серьезное внимание следует обращать на экстраполяцию результатов, получаемых при разных физических условиях: например, в реакциях фенолкарбена, полученного из фенилдиазометана либо из *цис*- или *транс*-дифенилоксирана, распределение продуктов зависит от исходного вещества, если карбен получают в матрице при -196°C , и не зависит, если его получают в жидком состоянии. Контакт между атомами источника и карбеновым центром зависит от физического состояния [16], и вследствие этого изменяется реакционная способность. Аналогично, селективность может определяться кинетическими факторами и практически не коррелировать с относительными количествами синглетных и триплетных карбенов, присутствующих в реакционной смеси.

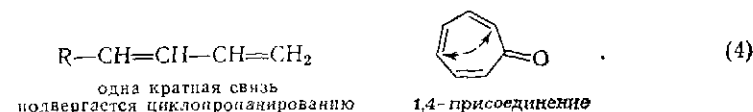
Примером этому может служить разложение CH_2N_2 при $500\text{--}700^\circ\text{C}$ [17]. При 600°C скорость взаимного превращения синглет — триплет по порядку величины составляет 10^7 с^{-1} . При энергетическом барьере между синглетом и триплетом, составляющем $41,9 \text{ кДж/моль}$, реакция синглета с *цис*-2-бутеном будет осуществляться 1 раз на 10 столкновений, а триплета — только 1 раз на 10^4 столкновений.

При указанной температуре скорость исчезновения триплета (10^6 с^{-1}) должна быть ниже, чем скорость установления равновесия между синглетной и триплетной формами $:\text{CH}_2$, и поэтому распределение изомеров циклопропана не соответствует в точности первоначальному соотношению синглета и триплета.

IX.4. РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ КАРБЕНОВ

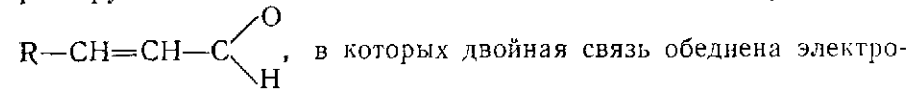
Регioseлективность карбенов — следствие электрофильного характера этих реагентов: преимущественно в реакцию вступают центры молекул, обогащенные электронами, поскольку карбены являются, в общем, мягкими электрофилами. Стерические эффекты также имеют большое значение.

Некоторые карбены действуют как нуклеофильные частицы [например, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}:$] и реагируют с производными алкенов, двойная связь которых обеднена электронами (малеатами, фумаратами, стиrolами) [18]. Известны примеры региоселективности для таких карбенов [19]:



На нуклеофильный характер этих карбенов указывает существование корреляции по Гаммету — Тафту (в конкурентных реакциях субстратов $\text{Ar}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ и $\text{Ar}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ коэффициент корреляции $\rho = +2$) [20]. В распределении *син*- и *анти*-изомеров в реакциях циклопропанирования карбенами проявляются результаты влияния как стерических, так и электронных факторов. Определяющим фактором является рассредоточение заряда за счет вторичных взаимодействий заместителей в карбене и субстрата. Например, в реакциях $:\text{CClF}$ атом Cl занимает *син*-позицию по отношению к алкильным группам алкена. Аналогично, в реакциях диарилкарбенов обогащенная электронами арильная группа ориентируется так, что занимает *син*-положение [21].

Рассматривалась также проблема амбифильности карбенов: карбен, содержащий одновременно как электронодонорный, так и электроноакцепторный заместители, например $:\text{CCl}(\text{OCH}_3)$, реагирует с ненасыщенными альдегидами, например с



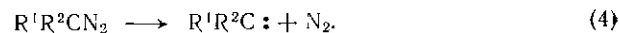
нами. Нуклеофильные свойства таких карбенов, следовательно, подавляют в этом случае их электрофильные свойства. Тем не менее, амбифильный характер хлорметоксикарбена проявляется в U-образности кривой, коррелирующей зависимость относительной реакционной активности замещенных стиrolов от σ (гамметовских) коэффициентов [52].

Способ генерирования карбенов также может определять разновидность частиц, участвующих в реакции: частица, образующаяся в фотохимических и термических условиях, — обычно очень активный (и менее устойчивый) синглет, который будет реагировать с субстратами легко и с равной вероятностью (реакции внедрения в связь C—H), но с двойными связями — стереоспецифично.

При некоторых специальных условиях (низкое давление, атмосфера инертного газа и пр.) синглет может перейти в более устойчивый триплет (основное состояние), и процесс может пойти более региоселективно при реакциях внедрения в связи C—N и менее стереоспецифично в реакциях присоединения к двойным связям.

IX.5. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СПИНОВЫХ СОСТОЯНИЙ

Относительная устойчивость спиновых состояний карбенов может значительно зависеть от природы их заместителей:



Триплетное состояние обычно более устойчиво: для :CH₂ расщепление синглет — триплет равно 41,9 кДж/моль (недавние расчеты); у карбалкоксихарбенов также основное состояние триплетное, но в этом случае ΔE_{s-l} составляет только 29,3 кДж/моль [14].

Дихлоркарбен — карбен, имеющий *n*-донорный заместитель, — вещество с синглетным основным состоянием, в котором *n*-электроны атома хлора взаимодействуют со свободной *p*-орбиталью синглетного карбена.

IX.6. ГЕНЕРИРОВАНИЕ КАРБЕНОВ

Имеются два общепринятых метода получения карбенов — α -элиминирование галогенсодержащих соединений и разложение диазосоединений. Классическим примером первого метода служит образование дихлоркарбена из хлороформа в основной среде или из HgCCl₂Br при его термическом разложении.

[Соединение HgCCl₂Br не существует. По-видимому, имеется в виду какое-то производное ртути(II), содержащее группировку CCl₂Br, например BrHgCCl₂Br. — Примеч. ред.]

Второй метод привлек к себе особое внимание, потому что он представляет собой наиболее общий способ получения карбенов: практически все карбены, от метилена до обладающих весьма сложной структурой, могут быть получены из исходных диазосоединений.

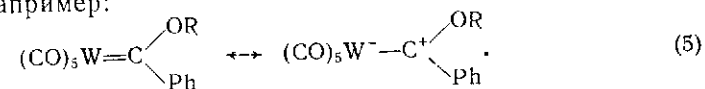
Разложение диазосоединений проводят при самых различных условиях. Наиболее исследовано их фотохимическое разложение в газовой фазе и в растворах в присутствии алкенов и алканов как субстратов. Эти исследования в значительной мере способствовали установлению фундаментальных закономерностей, касающихся относительной активности и селективности синглет-триплетных состояний карбенов и послуживших основой для определения связи между спиновым состоянием карбена, его селективностью и реакционной способностью в реакциях внедрения и циклоприсоединения.

Хотя термическому разложению диазосоединений уделялось очень большое внимание, тем не менее значительная часть исследований проводилась с использованием катализаторов (обычно металлической меди или ее солей), и поэтому каталитическое разложение диазосоединений под влиянием соединений переходных металлов составляет одну из наиболее подробно исследованных областей органической химии. Применение указанных катализаторов привело к значительному повышению скорости и селективности многих карбеновых реакций (см. раздел IX.10).

IX.7. КАРБЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ

Карбеновые комплексы металлов в катализируемых ими процессах выполняют роль активных частиц. Для проведения карбеновых реакций наиболее широко используются комплексы меди. Однако в течение последнего десятилетия начали успешно применяться соединения и некоторых других металлов (например, Rh, Pd).

Реакционная способность карбеновых комплексов широко варьирует: некоторые из них чрезвычайно неустойчивы (например, карбеновые комплексы меди никогда не наблюдали даже спектральными методами), другие же очень устойчивы. Такая впечатляющая стабильность, обнаруженная Фишером [13], наблюдается, если комплекс какого-либо «мягкого» переходного металла (Mo, W, Pd) связан с сильно стабилизированным (мягким) карбеном (алкокси- или диалкоксихарбеном, гетероциклическим карбеном и т. п.), например:



Из-за своей химической инертности устойчивые карбеновые комплексы не нашли практического применения, зато они способствовали одному из наиболее значительных и фундаментальных достижений в области химии карбенов — позволили экспериментально подтвердить существование этих соединений и определить их структуру.

Обнаружение участия карбеновых комплексов в ряде основных промышленных реакций придало им определенную значимость и усилило интерес к их исследованию.

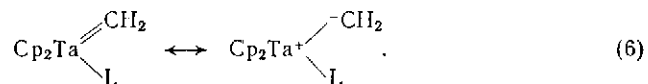
IX.8. СТРУКТУРА КАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

Информация, касающаяся структуры очень неустойчивых карбеновых комплексов, например медных, очевидно, является результатом теоретических построений, основанных на косвенных наблюдениях, таких как влияние лигандов на селективность реакций и кинетические характеристики.

Кинетика процессов обычно не поддается непосредственному изучению вследствие сложности протекающих реакций (часто образуется несколько побочных продуктов), поэтому кинетические данные получают из сравнительных измерений. Изучаемый комплекс образуется в присутствии двух различных субстратов, один из которых используется как стандарт. Этим методом была оценена относительная реакционная способность различных субстратов и карбеновых комплексов [1, 2].

Устойчивые карбеновые комплексы можно, разумеется, исследовать обычными спектральными методами: полученные Фишером спектры ^1H и ^{13}C , например для $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}\begin{matrix} \text{OR} \\ \text{X} \end{matrix}$, дали первые

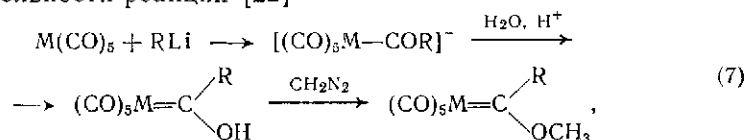
доказательства поляризации связи карбен — металл, соответствующей наличию положительного заряда на карбеновом атоме углерода. В противоположность этому, у карбеновых комплексов тантала была найдена обратная полярность:



Эти характерные особенности карбеновых комплексов имеют существенное значение для обоснования механизма метатезиса алкенов (см. раздел IX. 14.1).

Образование карбеновых комплексов переходных металлов может происходить разными путями.

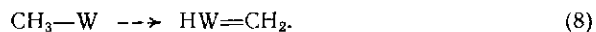
1. Комплексы Фишера получают из карбонил металлов по последовательности реакций [22]



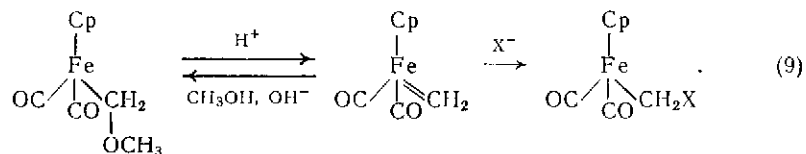
где $\text{M} - \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} - \text{CH}_3, \dots$

Геометрическое строение комплексов $(\text{CO})_5\text{M}=\text{CPh}(\text{OCH}_3)$ было определено методом рентгеноструктурного анализа.

2. α -Миграция водорода, например



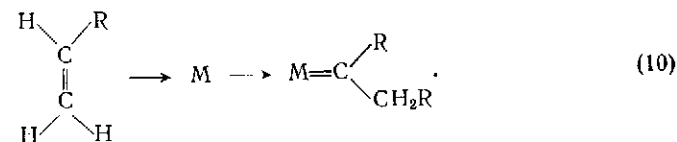
3. Родственное α -элиминированию водорода легкое отщепление метоксигруппы в условиях кислой среды, приводящее к возникновению замещенных метильных производных, является еще одним подтверждением образования карбеновых комплексов металла [29]:



Реакции этого типа имеют несколько применений, из которых самое последнее по времени появления — приготовление π -аллильного комплекса иридия. Данный синтез предполагает образование катионного иридиевого метилсоединения путем промотирования льюисовской кислотой трет-BuSiOTf (где $\text{Ti} - \text{CF}_3\text{SO}_2$) элиминирования метоксигруппы [48].

[По-видимому, автор излагает содержание статьи *Thorn D. L. // Organometallics. — 1982. — V. 1. — P. 879*. В этой работе описано превращение комплекса иридия, содержащего одновременно метоксиметильную группу и η^2 -координированный этилен $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_3$. Под действием триметилсиллилтрифторметансульфоната в гексаметилдисилоксане при 20°C этот комплекс превращается с 88% -ным выходом в η^3 -аллильное производное гидрида иридия $\text{IrH}(\text{C}_3\text{H}_5)[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_3^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^-$. В качестве промежуточных соединений постулируются комплексы $\text{L}_3\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)-\text{CH}_2^+$, $\text{L}_3\text{Ir}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2^+$. — Примеч. ред.]

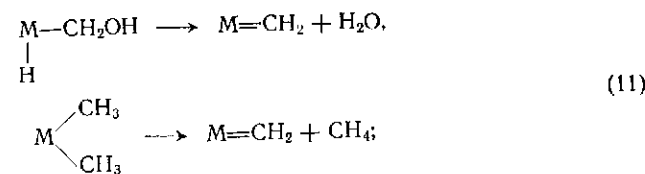
4. Прототропная перегруппировка координированного алкена:



5. Гидрирование координированного CO:

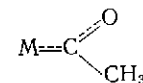
а) образование гидроксикарбенов типа $\text{M}=\text{C}(\text{OR})\text{H}$ при гидрировании CO обсуждалось при рассмотрении предположений о механизме реакций Фишера — Тропша;

б) образование карбеновых комплексов путем β -элиминирования:



в) образование карбеновых комплексов путем гидрирования карбидов.

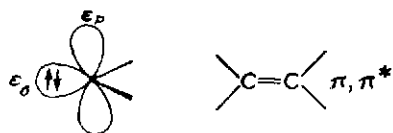
Все эти реакции играют очень большую роль при объяснении механизма ряда важных промышленных процессов, о чем пойдет речь ниже. Заслуживает внимания, что связь металл — углерод в ацильных комплексах металлов отчасти двоевязна



и, следовательно, напоминает карбеновую: частоты, отвечающие колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$, ниже частоты нормальной кетонной связи [23].

Наблюдаемая двоевязность связи металл — углерод объясняется взаимодействием заполненной $p \rightarrow \pi$ -орбитали лиганда с соответствующей вакантной d -орбиталью металла. Исключительная

π—p-взаимодействия [27]:



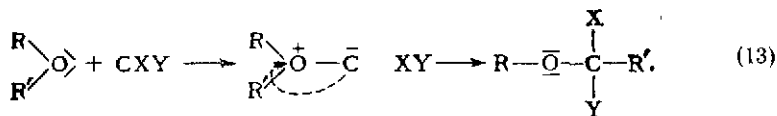
Доля актов 1,4-присоединения возрастает при переходе от O для CBr_2 до 34 % для CF_2 и в действительности может еще больше возрасти, если заместить мостиковую группу CH_2 в норборнадиене двумя атомами фтора (76 % 1,4-присоединений). Такое увеличение 1,4-селективности является результатом относительного уменьшения энергетического расстояния между σ- и π*-орбиталями по сравнению с π- и σ-орбиталями.

[В цитируемой работе [27] сопоставили норборнадиен с соответствующим производным, содержащим два атома фтора вместо двух атомов водорода в метиленовой группе. Соответственно речь может идти о замене метиленовой группы на диформетиленовую. — Примеч. ред.]

Циклоприсоединение алкинов позволяет осуществить прямой синтез циклопропенов.

IX.9.2. ВНЕДРЕНИЕ КАРБЕНОВ

Внедрение карбенов в различные связи X—H (где X—O, S, N, C, ...) — хорошо изученная реакция, причем установлено, что в случае гетероэлементов (O, S, N) образуется илдный интермедиат:

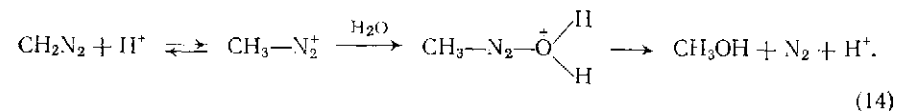


В реакции с аллильными тиоэфирами внедрение карбена, полученного путем фотолитического или катализируемого медью разложения исходного диазосоединения, преимущественно образуются продукты циклопропанирования, потому что, в соответствии с теорией ЖМКО (Пирсона), сера как мягкий нуклеофил чрезвычайно подходит для образования илда с карбеном (мягкий электрофил). Однако карбены, полученные термическим способом, ведут к продуктам циклопропанирования.

[Автор весьма произвольно излагает, по-видимому (ссылка отсутствует), работы Андо с сотр. Подробное рассмотрение (см. Николаев В. А., Коробицына И. К. // Журн. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. — 1979. — Т. 24. — С. 496) показывает, что в случае серосодержащих соединений, в том числе с аллильной группировкой при атоме S, атака карбена направлена на атом S. Первичным продуктом (часто неустойчивым) является соответствующий сульфонеиый илд. Аллильные илды способны претерпевать перегруппировку с 2,3-перемещением илдного фрагмента. Устойчивый илд получен при фотолитическом разложении бифенилдиазометана в присутствии винилсульфида. — Примеч. ред.]

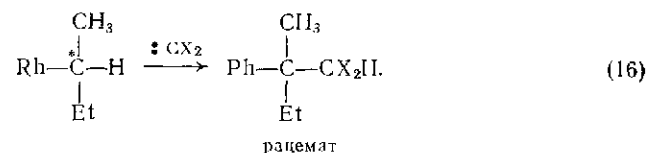
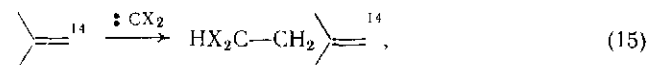
Карбены образуют илды также с трифенилфосфином.

Внедрение CH_2 , возникшего в результате катализируемого кислотой разложения CH_2N_2 , в связь O—H воды является катионным процессом и не вполне относится к химии карбенов [28].



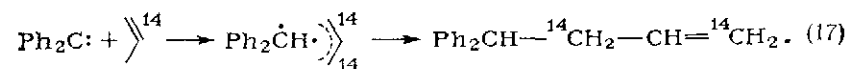
Внедрение в связь C—H зависит от спинового состояния карбена: частицы в синглетном состоянии могут реагировать по согласованному механизму, тогда как карбены в триплетной форме реагируют по радикальному маршруту, включающему в себя отрыв атома H и рекомбинацию образовавшейся радикальной пары.

Отсутствие размазывания метки, как в случае (15), находится в соответствии с синглетным согласованным механизмом внедрения, однако к этому же результату мог привести и клеточный эффект растворителя, на реализацию которого указывает внедрение с рацемизацией, как в случае (16):



[С конца 60-х годов для изучения радикальных реакций карбенов в растворах используют метод химической поляризации ядер. Регистрация поляризованных сигналов в спектрах ЯМР конечных продуктов, если их образованию предшествовало возникновение радикальных пар, позволяет определить спиновую мультиплетность реагирующего карбена, оценить селективность действия карбенов в синглетном и триплетном состояниях, изучать синглет-триплетные превращения карбеновых частиц, изучать пути возникновения карбенов (см. Савин В. О. // Журн. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. — 1979. — Т. 24. — С. 454). — Примеч. ред.]

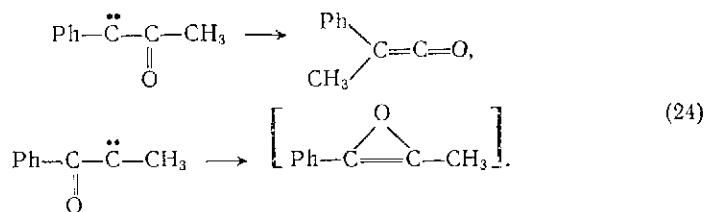
Механизм, включающий отрыв-рекомбинацию, был продемонстрирован, например, при внедрении дифенилкарбена в пропен [29]:



Наблюдаемое распределение ^{14}C в продукте реакции объясняется промежуточным образованием симметричного аллильного радикала.

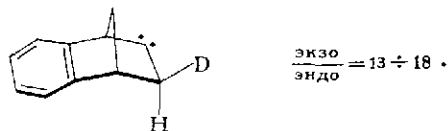
Способность карбенов внедряться в связь C—H во многом зависит от природы заместителей в карбеновом соединении. Дихлоркарбен не вступает в реакцию внедрения в связь C—H, если он образуется в реакции хлороформа с основаниями, а дифенилкарбен реагирует только с бензильной связью C—H.

рых случаях миграция происходит через образование оксиранового интермедиа, а иногда образуется сразу кетен [32]:



Синтез по Ариду — Эйштерту непосредственно связан с перегруппировкой Вольфа.

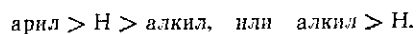
Все карбеновые перегруппировки (так же, как и аналогичные реакции карбокатионов, например пинаколиновая перегруппировка) требуют, чтобы σ -связь мигрирующей группы и свободная орбиталь карбена были параллельны. Это было продемонстрировано, например, с помощью изотопов водорода на норборановых производных [33]:



Относительная способность к миграции различных групп в карбеновых реакциях:

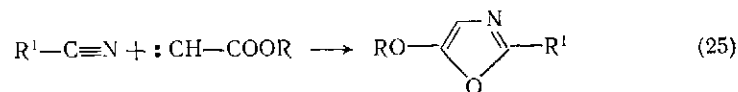


несколько отличается от наблюдаемой в реакциях карбокатионов:

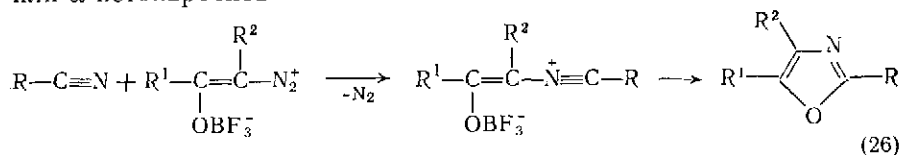


IX.9.5. 1,3-ДИПОЛЯРНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ

1,3-Диполярное присоединение к нитрилам карбалкокискарбенов



или α -кетоккарбенов

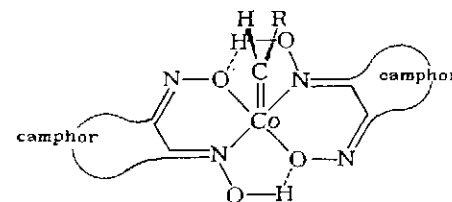


удобный способ получения производных оксазола. Оно катализируется солями меди (25) или кислотами Льюиса (26) [34].

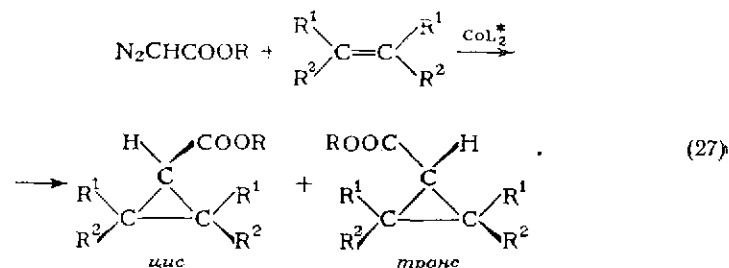
IX.10. КОМПЛЕКСЫ КАРБЕНОВ В ТОНКОМ ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Реакции с участием карбенов, полученных из диазосоединений, как правило, осуществляют в присутствии медных катализаторов; аналогично и реакции, приведенные в разделе IX.9, проводят с применением этих катализаторов. Более того, варьируя лиганды при центральном атоме, удается отчасти регулировать стереохимию продуктов. Наиболее ярким примером такого регулирования является асимметричный синтез циклопропанов с чрезвычайно большим оптическим выходом ($>90\%$ -ный избыток энантиомера) [35].

Столь высокую селективность удалось достичь Накамура с помощью карбенового комплекса кобальта, содержащего хиральный лиганд:

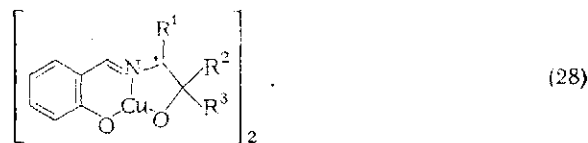


В качестве такого лиганда был взят камфорхинон- α -диоксимат. Любопытно, что реакция не стереоспецифична, потому что соотношение *цис*- и *транс*-циклопропанов, образующихся при этом катализаторе, близко к единице:

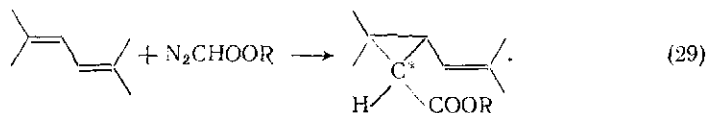


Асимметричные медные катализаторы менее эффективны. С хиральными фосфиновыми лигандами были получены низкие оптические выходы, но эти эксперименты имели значение для доказательства промежуточного образования координированных при меди, а не свободных карбенов при катализированном медью разложении диазосоединений. С практической точки зрения, однако, реакция не представляет большого интереса, потому что оптический выход

слишком низок. Наилучшие результаты с медными катализаторами были получены Аратани [36] при использовании комплекса



Этот катализатор был применен для получения с частичным контролем оптической чистоты предшественника пиретроида:



Получали смесь *транс*- и *цис*-изомеров с избытком энантиомера 68 и 62 % соответственно.

Общий каталитический метод, который позволил бы осуществить полный контроль за *цис-транс*-селективностью, отсутствует. Однако при циклопропанировании алкенов распределение геометрических изомеров можно заметно корректировать путем использования фосфитных [(RO)₃P] лигандов в комплексе меди: отношение изомеров зависит от группы R.

Наиболее значительным достижением в данной области явился все же частичный контроль выхода *цис*- и *транс*-изомеров при синтезе хризантематов (уравнение реакции (29), X = Y = CH₃ и X = CH₃, Y = Cl, Br) [55, 56], где были достигнуты отношения *цис*- к *транс*-изомеру 10:90 и 85:15 соответственно. Эта задача имела большое практическое значение, потому что только один изомер приводит к инсектицидной активности.

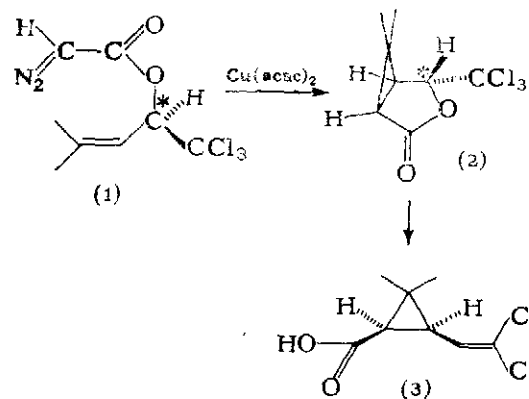
[В уравнении реакции (29) отсутствуют как X, так и Y, а в списке литературы нет ссылок под номерами [55] и [56], так что нет возможности судить, о чем идет речь в тексте. — Примеч. ред.]

Транс-селективности в синтезе хризантематов удалось достичь благодаря применению объемного медного катализатора (28) вместе со стерически затрудненным диазоэфиром (1-метилдиазоацетат), а *цис*-пиретраты могут быть получены при дегалогенировании *цис*-циклопропана, образующегося при циклопропанировании 2-метил-5,5,5-трихлор-2-пентена [50].

Полная (100 %-ая) *цис*-селективность была получена при внутримолекулярном циклопропанировании ненасыщенных диазоэфиров; последующий гидролиз образовавшегося лактона и дегидрогалогенирование привели в результате к (29), где X = CH₃, Y = Cl, Br) [51].

[В цитируемой работе описано внутримолекулярное циклопропанирование диазоацетата (2R) 1,1,1-трихлор-2-гидрокси-4-метилпентена-3(1) под действием

ацетилацетоната меди(II) в разбавленных (1 г в 75 мл) растворах диоксана:



В этих условиях (1) превращается с количественной стереоселективностью в бисциклический лактон, который при гидролизе, сопровождающемся дегидрогалогенированием, дает циклопропановое производное, послужившее исходным для пиретроида NRDC 182. Фигурирующие в статье соединения также не содержат групп, обозначенных символами X и Y. — Примеч. ред.]

Региоселективность комплексов меди с карбенами (и большинства свободных карбенов) типична для электрофильных веществ, которые преимущественно атакуют богатые электронами центры молекул. Например, в опытах по конкурентному циклопропанированию смеси алкенов, имеющих разные заместители, получены смеси циклопропанов, свидетельствующие о важности как электронных, так и стерических факторов в реакции, причем электронный контроль часто доминировал.

Коши наблюдал необычную селективность в течение первой стадии конкурентного циклопропанирования смеси 1-гексена и тетраметилэтилена в присутствии особого медного катализатора с очень слабыми лигандами [37]. В результате для этих реакций циклопропанирования, катализируемых комплексами меди с карбенами, были установлены два различных механизма.

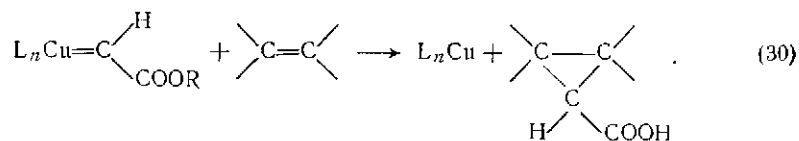
IX. 11. МЕХАНИЗМЫ КАТАЛИЗА МЕДЬЮ

Влияние лигандов на селективность реакций карбенов, возникших в результате катализируемого соединениями меди разложения диазосоединений, давно рассматривается как доказательство участия в этих процессах комплексов меди с карбенами.

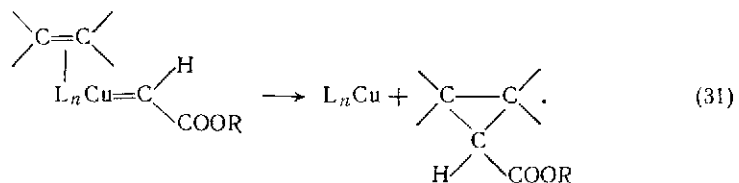
Эти комплексы действуют как мягкие электрофилы, и в их реакционной активности проявляются те же тенденции, что и в случае карбенов, хотя обычно они реагируют активнее и селективнее «свободных» карбенов, генерируемых путем термического или фотохимического разложения диазосоединений.

Коши установил наличие двух различных механизмов в случае катализа медью.

1. «Карбеноидный механизм», который реализуется только в тех случаях, когда медь связана с сильными лигандами, например $\text{Cu}(\text{acac})_2$ — см. (30); идет бимолекулярный процесс, в котором комплекс с карбеном атакует алкен:



2. «Координационный механизм», при котором алкен координируется при меди и реагирует с карбеновой частью комплекса внутри координационной сферы металла (такие комплексы известны для некоторых переходных металлов [54]):



Этот механизм проявляется тогда, когда медь соединена с очень слабым лигандом, например CF_3SO_3^- .

В конкурирующих реакциях первый механизм ведет преимущественно к циклопропанованию богатого электронами алкена (тетраметилэтилен реагирует активнее 1-гексена), тогда как для второго механизма характерен обратный порядок селективности: лучше координирующийся алкен (1-гексен) реагирует активнее плохо координирующегося тетраметилэтилена.

В случае медных катализаторов второй механизм наблюдается только на ранних стадиях реакции, катализируемой трифлатом меди, потому что прочно координирующиеся примеси и побочные продукты легко подавляют координирующую способность меди.

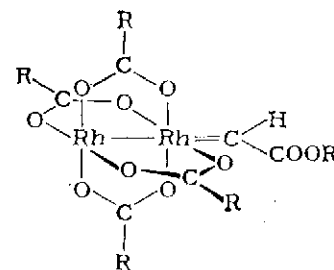
Более четко эти механизмы наблюдались в катализе переходными металлами VIII группы.

Окислительное состояние меди в этих реакциях было предметом дискуссии [3]. Во всяком случае, медь(I), по-видимому, является «дремлющим» веществом, как показывает исчезновение в ходе реакции сигнала меди(II) в спектрах ЭПР, а также полное и быстрое восстановление $\text{Cu}(\text{II})$ в $\text{Cu}(\text{I})$ при добавлении диазоэфира к раствору трифлата меди(II) в ацетонитриле, как показывает полярография [38].

IX.12. КАТАЛИЗ ДРУГИМИ МЕТАЛЛАМИ

До 70-х годов использованию других металлов кроме меди для осуществления карбеновых реакций не уделялось большого внимания. Появилось лишь несколько сообщений, касающихся ката-

лиза серебром внутримолекулярного внедрения карбенов, а также одно сообщение о катализе реакции циклопропанования ацетиленовых углеводородов π -аллилпалладием. Успешный подход к решению проблемы индуцирования хиральности найден в работе Накамура [35], где были использованы комплексы кобальта. Кроме того, выяснилось, что для проведения различных карбеновых реакций пригодны, в частности, карбоксилаты палладия и родия [39]. В действительности палладий(II) и родий(II) весьма различаются как в отношении каталитической активности, так и селективности и действуют по двум совершенно различным механизмам: катализ карбоксилатами родия(II) идет исключительно по межмолекулярному «карбеноидному механизму», тогда как действие карбоксилата палладия(II) объясняется «координационным механизмом» (правда, нельзя полностью исключить 1,3-диполярную атаку диазоэфира внутри координационной сферы палладия). Двойственность механизмов легко объясняется на основе строения катализаторов: карбоксилаты родия(II) — очень устойчивые димеры с прочной связью $\text{Rh}-\text{Rh}$:



Вследствие этого при каждом атоме металла имеется только одно доступное для координации место, и фиксация карбена не препятствует одновременной координации субстрата при том же атоме металла. Действительно, карбоксилаты родия образуют очень реакционноспособные электрофильные карбеновые комплексы, а присутствие трифторацетатной группы делает катализаторы достаточно эффективными в реакциях карбалкокискарбенов с расширением циклов и внедрением в связи $\text{C}-\text{H}$ алифатических соединений. Имеются указания, что по мере накопления сильных электроноакцепторных групп CF_3 в лиганде катализатора и карбалкокси-групп в карбене, приводящих к дестабилизации комплекса родия с карбеном, в последней реакции — в случае диазомалоната как предшественника карбена — принимают участие свободные карбены. Однако региоселективность катализируемого родием циклопропанования сопряженных диенов показывает, что в циклоприсоединении по двойной связи участвует скорее комплекс родия с карбеном, нежели свободный карбен [53].

В противоположность этому, карбоксилаты палладия — довольно лабильные тримеры, которые в растворе легко расщепляются, и благодаря этому при каждом атоме металла становятся

доступными несколько центров координации и осуществляется механизм (31).

[Детальное обсуждение различий в механизме действия комплексов палладия(II) и родия(II) затруднено из-за отсутствия экспериментальных данных о тех комплексах, которые возникают в условиях конкретного эксперимента. Взятые в реакцию соединения выполняют, как правило, только функции предшествующего катализатора. В частности, если в условиях реакции комплекс родия(II) восстанавливается с образованием двухатомного комплекса родия(I), то в новом соединении будут вакансии как для терминальной, так и для мостиковой координации карбенового лиганда; реакционная способность координированных двумя способами карбенов может существенно различаться, что, следовательно, придется принимать во внимание при обсуждении механизма. Аналогичные изменения могут произойти и в случае комплекса палладия. — *Примеч. ред.*]

IX.13. ПРИМЕНЕНИЕ В СИНТЕЗАХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ VIII ГРУППЫ

Циклопропанирование напряженных (норборнен) и активированных (стирол) алкенов эффективно осуществляется с помощью $Pd(OAc)_2$, однако активен также и $Rh_2(OAc)_4$, причем даже в случае довольно инертных алкенов, например *транс*-октенов. Карбоксилаты родия очень эффективны также при циклопропановании соединений с концевой ацетиленовой связью и при внедрении карбенов в связи O—H, S—H и некоторые N—H. Карбоксилаты родия и трифторацетаты меди эффективно катализируют 1,3-диполярное присоединение карбалкоксихарбенов к карбодимидам, а ацетат палладия и трифлат меди катализируют тот же тип реакций присоединения, но к нитрилам. Расширение циклов ароматических соединений в циклогептатриеновые(II) производные эффективно катализируется трифторацетатом родия(II), причем реакция контролируется кинетическими факторами, поскольку семичленный изомер в реакции бензолов с карбалкоксихарбенами образуется с селективностью выше 95%. Тот же тип катализатора эффективен и в реакции внедрения карбалкоксихарбенов в алифатические связи C—H.

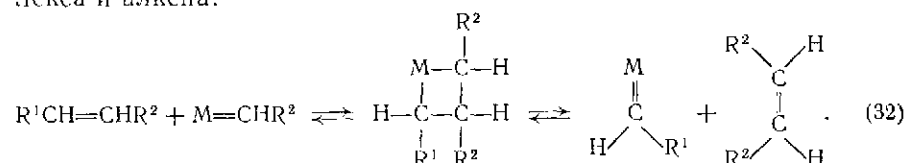
По-видимому, липофильный характер как алкоксигрупп диазоэфиров, так и карбоксилатных групп в комплексе родия(II) определяет эффективность этих катализаторов. Карбоксилаты родия характеризуются совместимостью с лабильными субстратами и продуктами. Это до некоторой степени объясняет эффективность родиевых катализаторов при получении реакционноспособных соединений.

[Карбеновые комплексы родия(I) и рутения(II) эффективно катализируют гидросилилирование кетонов (с образованием силлильных эфиров) и алкинов. Стереоселективность реакции (*транс*-присоединение к дифенилацетилену и фенилацетилену) и рост скорости при действии воздуха и УФ-облучении привели авторов к выводу о свободнорадикальном механизме реакции. Под действием карбенового комплекса родия дифенилацетилен превращается в $(SiHPh_2)_2$ или — в присутствии воздуха — в $(SiHPh_2)_2O$ (см. *Lappert M. F., Maskell R. K. // J. Organometal. Chem.* — 1984. — V. 264. — P. 217) — *Примеч. ред.*]

IX.14. КОМПЛЕКСЫ КАРБЕНОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОЦЕССАХ

IX.14.1. МЕТАТЕЗИС АЛКЕНОВ

В настоящее время общепринято, что в метатезисе алкенов комплексы карбенов выполняют роль интермедиатов и что эти важные промышленные процессы протекают по координационному механизму с образованием металлциклобутана из карбенового комплекса и алкена:



[Этот вывод впервые сделан в работе Б. А. Долгопоска с сопр. в 1972 г. Описанный в этом разделе метатезис алкенов нашел важное применение в качестве метода полимеризации циклоалкенов и синтеза каучуков и кристаллических материалов со структурой углеводородной цепи, ранее недостижимой. См. обзор: *Маковецкий К. Л., Долгопоск Б. А., Коршак Ю. В. и др. // Журн. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева.* — 1979. — Т. 24 — С. 513) — *Примеч. ред.*]

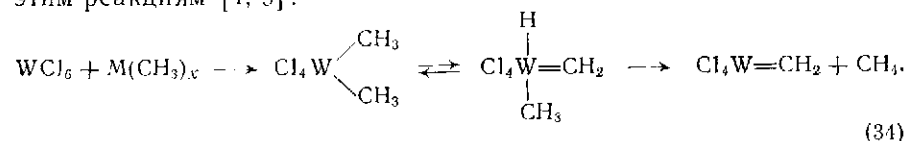
Этот механизм был подтвержден тщательными экспериментами с применением меченых атомов.

Этим методом доказана вырожденность метатезиса 1-алкенов в гомогенных условиях (в противовес предположению об отсутствии реакции):



Классический катализатор метатезиса сходен с катализатором полимеризации Циглера: это, по существу, комбинация галогенида переходного металла (WCl_6 , $MoCl_6$) и алкильного производного металла (AlR_3 , SnR_4 и т. п.). Существенно, что в ходе образования активных центров происходит восстановление, о чем свидетельствует эффективный метатезис α -алкенов в условиях электрокатализа [40]. (В этих экспериментах активным карбеновым соединением является $Cl_{4-n}W=CH_2$).

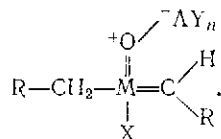
Окислительное состояние предшественника активного комплекса можно варьировать от $W(0)$ до $W(VI)$, но окислительное состояние истинного активного центра, по всей вероятности, низкое. Загадочная проблема источника первичного карбена получила приемлемое объяснение в результате работ Мюттертиза и Грина, наблюдавших α -элиминирование водорода из группы $W-CH_3$ [9]. Имеется ряд сообщений об образовании комплексов карбенов по этим реакциям [4, 9]:



Здесь $M = Zn$ ($x = 2$) и Sn ($x = 4$).

Несколько алкилиденовых комплексов действительно эффективно катализируют метатезис алкенов [4].

Интересную проблему представляет вопрос о роли следов кислорода и кислородсодержащих групп (например, этанола) как промоторов метатезиса. Заметным результатом в этой связи является получение активных комплексов (Mo или W), содержащих оксолиганды и образующих аддукт с кислотой Льюиса [41]:



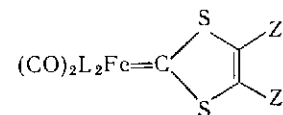
В случае карбониллов металлов, например $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}$, в начальной стадии, ведущей к образованию карбена, должно происходить внедрение CO [5].

[Не вполне ясно, о каком внедрении CO в комплексе $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}$ идет речь. В этом случае скорее следует ожидать реакции окислительного присоединения к комплексу (к центральному атому или к группировке $\text{Mo}-\text{C}=\text{O}$) как первого шага на пути формирования карбенового лиганда. Нельзя также исключить изомеризации π -координированного алкена в алкилиденовый лиганд, как, например, это происходит в случае комплекса, образующегося при реакции норборнена с $\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}_2(\text{AsPh}_3)_2$ (см. *Bencze L., Vass-Kraut A., Prókai L.* // J. Chem. Soc., Chem. Comm. — 1985. — P. 911).

Возникающий в результате 2,3-гидридного сдвига в координированном алкене 2-норборнолиденовый комплекс инициирует полимеризацию норборнена с раскрытием цикла (см. *Bencze L., Vass-Kraut A.* // J. Organometal. Chem. — 1985. — V. 280. — P. C14), а также реагирует с CO, давая промежуточно образующийся кетен, при реакциях которого с водой, взятой для прекращения реакции, образуются наблюдаемые экспериментально ди(2-норборнил)кетон и соответствующий альдегид (см. *Bencze L., Prókai L.* // J. Organometal. Chem. — 1985. — V. 294 — P. C5). — Примеч. ред.]

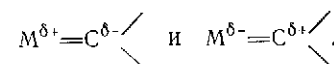
Большое внимание уделялось природе связи карбен—металл, причем предметом дискуссии явилась поляризация их «двойной» связи. Гассман предположил, что в интермедтатах карбен является нуклеофилом и атом углерода несет отрицательный заряд, напротив, наблюдения Кэйси в какой-то мере поддерживают наличие в ряде случаев положительно заряженного углеродного атома карбена.

[Распределение заряда между центральным атомом и лигандом даже в случае одинарной связи металл—углерод зависит от многих факторов, в том числе от природы металла, его степени окисления, природы и числа связанных с ним других лигандов, а также от строения C-лиганда. Наконец, поляриность этой связи в основном и в переходном состоянии может, по-видимому, различаться, и в число влияющих факторов следует включить и реагент. Еще сложнее картина в случае связи металла с карбеновым лигандом. Поэтому обсуждать этот вопрос в общем виде сейчас вряд ли возможно. Имеющиеся данные указывают, в частности, что в карбеновых и карбиновых комплексах вольфрама атом углерода, связанный с центральным атомом, несет больший или меньший положительный заряд. Напротив, в некоторых комплексах титала заряд этого атома углерода отрицательный (см. *Колесников С. П.* // Журн. Вещ. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева — 1979. — Т. 24. — С. 505). Однако реакционная способность этих соединений не всегда определяется только знаком заряда атома C. Так, финшерский карбеновый комплекс

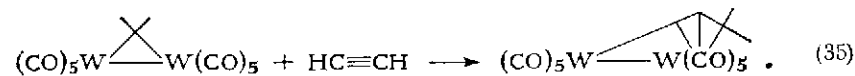


карбеновый атом C которого, вероятно, несет положительный заряд, при действии протонных кислот присоединяет протон к этому атому углерода (см. *Le Bozec H., Fillaut J. L., Moinet C., Dixneuf P. H.* // Abs. XII-th Intern. Conf. Organometal. Chem. — Vienna, 1985. — P. 19). — Примеч. ред.]

Исследования тонких стереохимических эффектов, предпринятые с целью решения проблемы и проведенные на комплексах молибдена, не дали, между тем, окончательного ответа [42]: по-видимому, для этого катализатора возможны совершенно различные маршруты реакции, включающие обе возможные структуры:



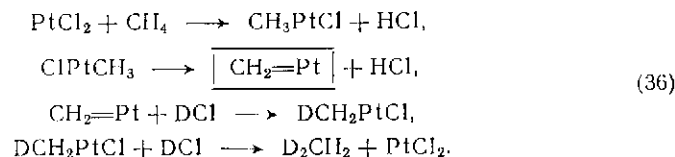
Были получены также биядерные карбеновые комплексы вольфрама, и они были применены для катализа дисмутационной полимеризации алкенов и алкинов [43]:



IX. 14.2. АКТИВАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

IX. 14.2.1. Дейтериеводородный обмен в метане

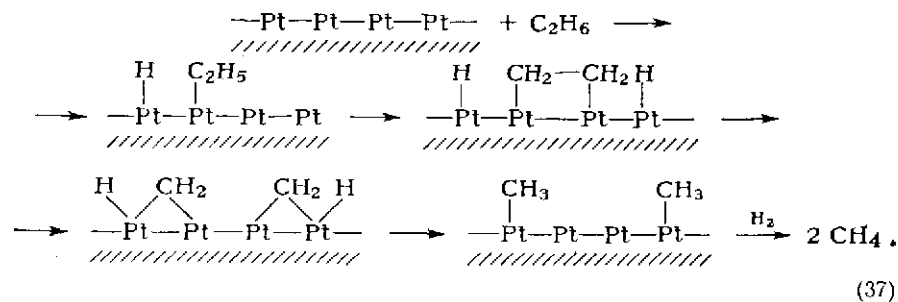
Для объяснения катализируемого платиной множественного H—D-обмена в метане был предложен карбеновый механизм (см. главу VIII):



IX. 14.2.2. Гидрогенолиз алканов

Гидрогенолиз на поверхности металлической платины происходит через диссоциативную адсорбцию алканов, сопровождающуюся разрывом связи углерод—углерод и последующим образованием

метиленовых лигандов, связанных с двумя разными атомами металла. В этой реакции карбен координируется при двух разных металлических центрах:

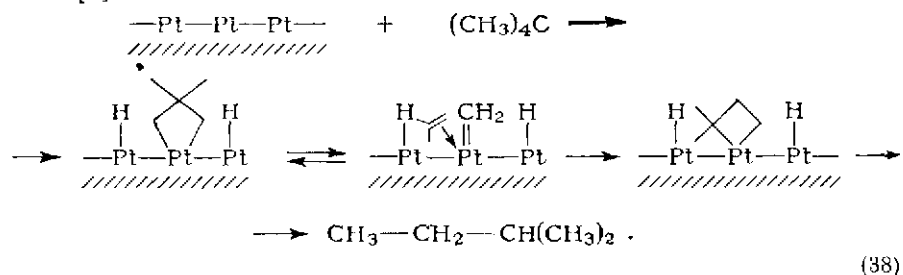


Известны комплексы, содержащие метилен, соединенный мостиковой связью с двумя различными атомами платины [9].

[Физико-химические свойства, реакционная способность и каталитическая активность комплексов с мостиковыми карбеновыми лигандами рассмотрены в обзоре: *Herrmann W. A. // Adv. Organometal. Chem. — 1982. — V. 20. — P. 159. — Примеч. ред.*]

IX.14.2.3. Изомеризация алканов

Аналогично предыдущему, было сделано предположение, что метилен является интермедиатом в процессе изомеризации углеводородов на платиновой поверхности, однако в данном случае карбен, по-видимому, координирован с одним металлическим атомом [9]:



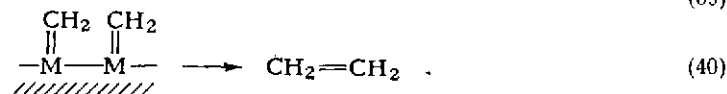
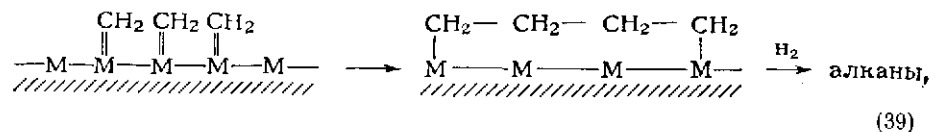
Паршелл указал на удивительное сходство между этим механизмом и механизмом метатезиса алкенов.

IX.14.3. КАРБЕНЫ В РЕАКЦИЯХ ФИШЕРА — ТРОПША

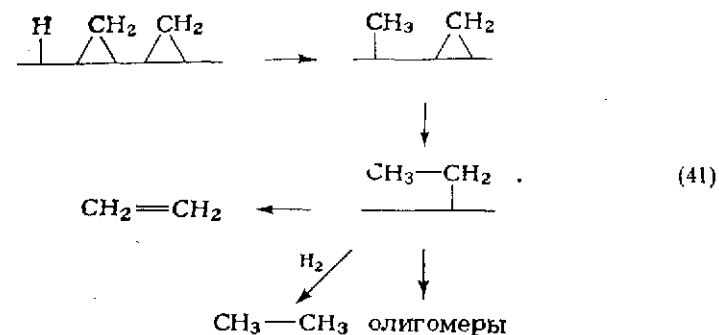
В разнообразных попытках рационального описания процесса Фишера — Тропша, проводившегося в гомогенных и гетерогенных условиях, неоднократно предполагали существование различных интермедиатов карбенового типа [5—10]. В частности, предполагалось промежуточное образование комплексов с метиленом, алкилиденных и оксикарбеновых комплексов, а также гидроксикарбенов.

IX.14.3.1. Комплексы с метиленом

Полимеризация метилена на каталитической поверхности могла бы объяснить образование алканов, тогда как димеризация на бивыдерных кластерах может объяснить образование этилена в случае некоторых гомогенных катализаторов:



Петти [44] указал на роль мостиковых метиленовых лигандов на поверхности переходных металлов. Сходство продуктов, образующихся из CO/H₂ и CH₂N₂/H₂, указывает на общность механизмов обоих процессов, возможно, с образованием метилена путем гидрирования поверхностных карбидов в реакциях Фишера — Тропша:

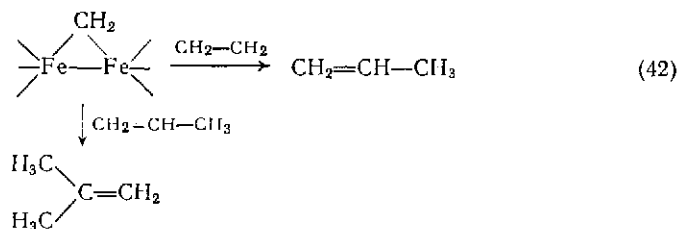


Схема, предложенная Петти, включает в себя некоторые типичные карбеновые реакции, например внедрение в связь M—H с образованием группы CH₃. В результате β-элиминирования адсорбированной этильной группы образуется этилен, а при гидрогенолизе этильных групп, связанных с поверхностью, образуется этан.

Для формирования связи M—H, необходимой для олигомеризации CH₂, требуется диссоциативная адсорбция H₂. Это объясняет, почему медь (которая водород диссоциативно не адсорбирует) ведет реакцию исключительно в направлении образования этилена путем димеризации метилена (классическая карбеновая реакция, встречающаяся обычно как побочная реакция в органическом синтезе). Можно отметить также, что поликарбены являются основными продуктами реакций диазосоединений, катализируемых родием.

Петти объяснил образование алкенов C₃ и C₄ протеканием реакции связанного мостиковой связью метилена с этиленом и про-

пенем соответственно. Исследование реакций модельных комплексов



подтверждает эту гипотезу [44].

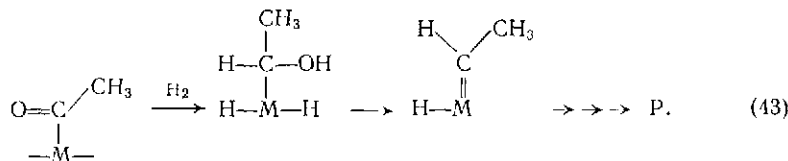
Таким образом удастся удовлетворительно объяснить образование цепочки C₃, т. е. пропена; это — главное отличие схемы (42) от механизма, основывающегося на олигомеризации этилена, который может объяснить образование цепей, содержащих только четное число атомов углерода. Тем не менее селективность некоторых катализаторов в отношении алкенов C₄ может быть, по-видимому, результатом определенного участия указанного маршрута димеризации этилена.

Другим значительным путем образования этилсн в процессах Фишера — Тропша может быть элиминирование этилена в результате взаимодействия вицинально адсорбированных метильной группы и метилена с образованием гидроида металла. Такая возможность рассматривалась Торном [48] при обсуждении образования этилена из VgL₃IrCH₃(CH₂OCH₃): этильная группа возникает в результате миграции метила к метилену, и затем путем β-элиминирования возникает этилен.

Для объяснения образования низших углеводородов из метанола на алюмосиликатных катализаторах при 350 °C [при низких температурах (200 °C) будет происходить перегруппировка по Стивенсу] было выдвинуто предположение о внедрении метилена в диметилловый эфир [49].

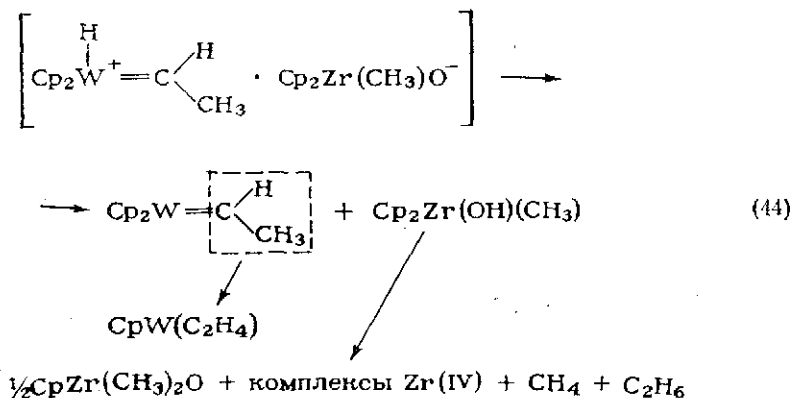
IX.14.3.2. Алкилиденевые комплексы

Алкилиденсы предполагаются в качестве интермедиатов в некоторых механизмах процессов Фишера — Тропша. Например, механизм предложенный Оливэ [45, 46], основан на предположении, что такие соединения возникают вследствие дегидратации промежуточных гидроксильных соединений:

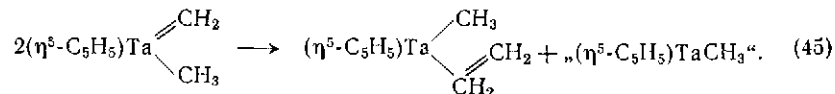


Образование этилена путем перегруппировки алкилиденкарбеновой группы, наблюдавшейся Коултоном [47], также может оказаться существенным маршрутом в реакциях Фишера — Тропша,

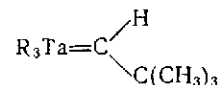
протекающих в гомогенной среде:



Димеризация карбенов, связанных с переходными металлами, хорошо известна: например, метиленовый комплекс (45) распадается в C₆D₆, давая комплекс с координированным этиленом [11]:



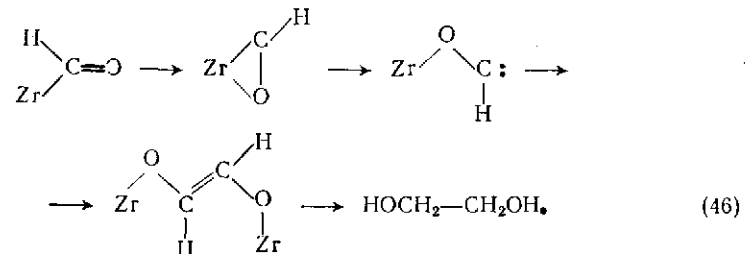
На комплексе



был продемонстрирован нуклеофильный характер карбена, координированного при переходном металле [11]; следовательно, нуклеофильная атака координированной группы СО может оказаться поэтому также существенным маршрутом процесса Фишера — Тропша.

IX.14.3.3. Оксикарбеновые комплексы

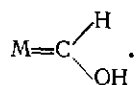
Димеризация оксикарбена, возникающего в результате боковой координации формильной группы, возможно, является маршрутом, играющим существенную роль в образовании этиленгликоля при гидрировании СО в растворах в присутствии палладиевых и родиевых катализаторов [47]:



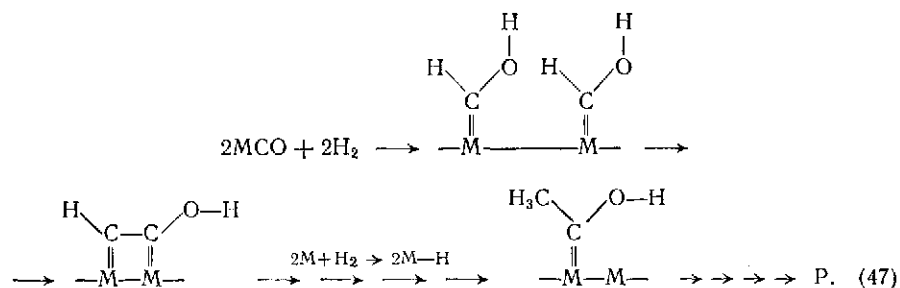
Но для объяснения синтеза этиленгликоля предложен также и механизм восстановительной димеризации формальдегида [12]. Стадию образования формильных соединений можно рассматривать как ключевую, во всяком случае, при некоторых условиях, несмотря на неблагоприятную термодинамику. Эта реакция при комнатной температуре эндотермична [45], и прямое внедрение CO в связь металл — водород никогда не наблюдалось.

IX. 14.3.4. Гидроксикарбены

В механизмах реакций Фишера — Тропша, предложенных Сторком и Пихлером [7], в качестве интермедиатов предполагаются также и гидроксикарбены



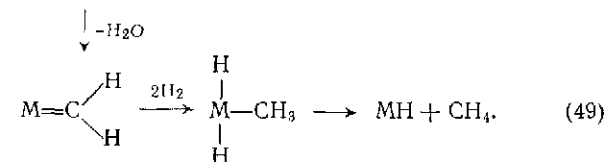
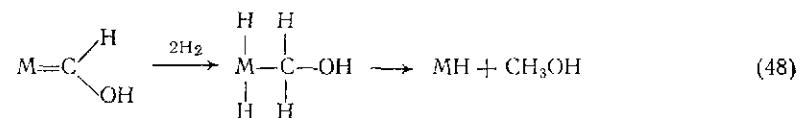
Рост цепи в процессах Фишера — Тропша, возможно, является результатом реакции конденсации связанного с поверхностью гидроксикарбена, сопровождающихся отщеплением воды, с последующим гидрированием карбеновых интермедиатов:



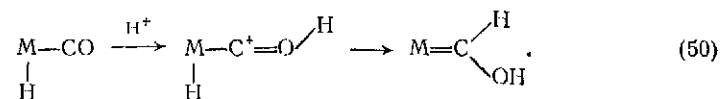
Гипотеза гидроксикарбенов легко объясняет образование альдегидов путем их восстановительного элиминирования с поверхности металла и спиртов — в результате последующего гидрирования. При расщеплении связанных с поверхностью карбенов ($\geq \text{C}_3$), по-видимому, образуются алкены и одновременно с ними — гидроксиметилен.

Гидроксиметилен может быть ответственным также за образование метанола (47), путь к которому должен включать в себя последовательное восстановление гидроксиметилена в гидроксиметильный комплекс и гидрогенолиз его в CH_3OH . В результате дегидратации гидроксиметилгидридного комплекса в метилен и по-

следующего гидрирования образуется метильная группа, а дальнейший гидрогенолиз дает метан (49):



Образование гидроксикарбенов, возможно, промотируется протонированием атома кислорода координированной карбонильной группы, вслед за чем происходит гидридное перемещение атома водорода [7]:



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

К ПРЕДИСЛОВИЮ РЕДАКТОРА

1. *Roth J. F., Craddock J. H., Hershman A., Paulik F. E.*//Chem. Tech. — 1971. — P. 600.
2. *Шелдон Р. А.* Химические продукты из синтеза-газа/Пер. с англ. под ред. С. М. Локтева. — М.: Химия, 1986.
3. *Мусеев И. И.*//Хим. пром. — 1985. — С. 226.
4. *Мусеев И. И.*//Журн. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. — 1982. — Т. 27. — С. 309.
5. *Johnson J. E.*//Chem. Tech. — 1981. — P. 44.
6. *Marko L.*//J. Organometal. Chem. — 1984. — V. 261. — P. 485.
7. *Blackborow J. R., Daroda R. J., Wilkinson G.*//Coord. Chem. Rev. — 1982. — V. 43. — P. 17.
8. *Costa L. C.*//Catal. Rev. — Sci. Eng. — 1983. — V. 25. — P. 325.
9. *Poels F. K., Ponc V.*//Catalysis V. 5/Ed. G. C. Bond and G. Webb. — London: Roy Soc. Chem., 1982. — P. 196.
10. *Ponc V.*//Ibid. — P. 48.
11. *Локтев С. М.*//Журн. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. — 1980. — Т. 25. — С. 536.
12. *Леонов В. Е., Лободин С. С., Самойленко В. А.*//Там же. — 1982. — Т. 27. — С. 317.
13. (а) *Шульце Ю.*//Химические вещества из угля/Пер. с нем. под ред. И. В. Калачнича — М.: Химия, 1980. — С. 464. (б) *Фронинг К. Д., Кельбл Г., Ралек М. и др.*//Там же. — С. 284. (в) *Корнильс Б., Роттинг В.*//Там же. — С. 424. (г) *Альшюлер В. С., Калачиц И. В., Коняшина Р. А.*//Там же. — С. 524.
14. *Gregory D. P., Tsaros C. L., Arora J. L., Nevrekar P.*//Hydrogen: Production and Marketing/Ed. W. N. Smith, J. G. Santangelo — W.: Amer. Chem. Soc., 1980. — P. 3. — (ACS Symposium, Ser. 116).
15. *Вольпин М. Е.*//Журн. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. — 1972. Т. 17. — С. 396.
16. *Треггер Ю. А., Карташев Л. М., Кришгаль Н. Ф.* Основные хлорорганические растворители. — М.: Химия, 1984.
17. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону: Справочник/Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев, В. Н. Кондратьев и др.; Под ред. В. Н. Кондратьева. — М.: Наука, 1974.
18. *Бобков С. С., Смирнов С. К.*//Синильная кислота. — М.: Химия, 1970.
19. *Gesser H. D., Hunter N. R., Prakash C. B.*//Chem. Rev. — 1985. — V. 85. — P. 235.
20. *Shilov A. E.* Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes. — Dordrecht: D. Reidel, 1984.
21. *Долгопоск Б. А.*//Кинетика и катализ. — 1981. — Т. 22. — С. 807.
22. *Долгопоск Б. А., Орешкин И. А., Тяжкова Е. И.*//Там же. — 1984. — Т. 25. — С. 306.
23. *Зудин В. Н., Лихолобов В. А., Ермаков Ю. И., Еременко Н. К.*//Там же. — 1977. — Т. 18. — С. 524.
24. *Нефедов Б. К.* Синтезы органических соединений на основе окиси углерода. — М.: Наука, 1978.
25. *Ганкин В. Ю., Гуревич Г. С.* Технология оксисинтеза. — Л.: Химия, 1981.
26. *Темкин О. Н., Брук Л. Г., Шуляковский Г. М.*//Хим. пром. — 1983. — С. 278.

27. *Ланидус А. Л., Пирожков С. Д.*//Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. Т. 7. — М.: ВИНТИ, 1980. — С. 58—112.
28. *Ланидус А. Л., Пирожков С. Д.* Кислородсодержащие соединения на основе окиси углерода. — М.: ЦНИИНефтехим, 1979.
29. Карбонилирование ненасыщенных углеводородов: Сборник/Под ред. Д. М. Рудковского. — Л.: Химия, 1968.
30. Гидроформилирование/Под ред. Н. С. Имянитова и В. Ю. Ганкина. — Л.: Химия, 1972.
31. *Ланидус А. Л., Савельев М. М.*//Хим. пром. — 1985. — С. 267.
32. *Фальбе Ю.* Синтезы на основе окиси углерода/Пер. с нем. под ред. Н. С. Имянитова. — Л.: Химия, 1971.
33. *Григорян Э. А.*//Усп. химии. — 1984. — Т. 53. — С. 347.
34. Журн. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. — 1979. — Т. 24, № 5 (Номер посвящен современному состоянию и последним достижениям химии карбенов и их аналогов. Научн. консультант О. М. Нефедов).
35. Каталитическая гидрогенизация окиси углерода: Сб. патентов/Под ред. Д. В. Сокольского. — Алма-Ата: Наука, 1985.

К ГЛАВЕ I

1. (a) *L. S. Benner, A. L. Butch*: J. Am. Chem. Soc. **100**, 6099 (1978); (b) *M. P. Brown, R. J. Puddepat, M. Rashidi, L. Mano, J. Iovic-Muir, K. W. Muir, T. Solomon, K. R. Seddon*: Inorg. Chimica Acta **23**, L33 (1977).
2. *M. Schneider, E. Weiss*: J. Organomet. Chem. **121**, 365 (1976).
3. *K. G. Caulton, P. Adair*: J. Organomet. Chem. **114**, C11—C14 (1976).
4. *W. A. Herrmann, M. Biersack, M. L. Ziegler, J. Weidenhammer, R. Siegel, D. Redder*: J. Am. Chem. Soc. **103**, 1692 (1981).
5. *K. G. Caulton*: J. Molecular Cat. **13**, 71 (1981).
6. (a) *J. C. Green, E. A. Seddon, D. M. P. Mingos*: J. Chem. Soc. Chem. Commun. (3), 94 (1979); (b) *P. Bitoen*: Recueil J. Royal Nederlands Chem. Soc. **99/2**, 33 (1980).
7. *K. A. Никонова, С. А. Исеева, Н. И. Прешикова, А. Е. Шилов*: Кинетика и катализ **18**, 1606 (1977).
8. *J. E. Bergaw, J. M. Marquez, D. R. McAlister, R. D. Sanner*: J. Am. Chem. Soc. **100**, 2716 (1978).
9. (a) *A. J. Deeming, K. A. Azam*: J. Molec. Cat. **3**, 207 (1977/78); (b) *P. D. Gavers, M. J. Mays*: J. Organomet. Chem. **162**, 389 (1978).
10. *A. Vitalgiano*: J. Organomet. Chem. **81**, 261 (1974).
11. *H. Knözinger, Y. Zhao*: Faraday Discussions **72—74/4**, May (1982).
12. *D. M. Hamilton, W. S. Willis, G. D. Stucky*: J. Am. Chem. Soc. **103**, 4255 (1981).
13. *A. Wong, J. D. Atwood*: J. Organomet. Chem. **210**, 395 (1981).
14. (a) *D. F. Shriver* in Catalytic Activation of Carbon Monoxide, ACS Symposium Series **152**, p. 12. Am. Chem. Soc. 1981; (b) J. Am. Chem. Soc. **102**, 1456 (1980); (c) J. Am. Chem. Soc. **100**, 5239 (1978).
15. *J. A. Labinger, K. S. Wong, W. R. Scheidt*: J. Am. Chem. Soc. **100**, 3254 (1978); J. Am. Chem. Soc. **102**, 3652 (1980).
16. (a) *L. I. Shoer, J. Schwartz*: J. Am. Chem. Soc. **99**, 5831 (1977); (b) *J. A. Marsella, K. G. Caulton*: J. Am. Chem. Soc. **98**, 5395 (1976).
17. *P. T. Wolczonski, J. E. Bergaw*: Acc. Chem. Res. **13**, 121 (1980).
18. *C. P. Casey, S. M. Neumann*: J. Am. Chem. Soc. **98**, 5395 (1976).
19. *W. Tam, W. K. Wong, J. A. Gladysz*: J. Am. Chem. Soc. **101**, 1589 (1979).
20. (a) *M. R. Churchill, H. J. Wasserman*: J. Chem. Soc. Chem. Commun. **274** (1981); (b) *N. Oyama, F. C. Anson*: J. Am. Chem. Soc. **102**, 2858 (1980).
21. (a) *G. R. Steinmetz, G. L. Gregory*: J. Am. Chem. Soc. **103**, 1278 (1981); (b) *J. R. Shapley, A. C. Sievert, M. R. Churchill, H. J. Wasserman*: J. Am. Chem. Soc. **103**, 6975 (1981); (c) *M. R. Churchill, H. J. Wasserman*: Inorg. Chem. **21**, 825 (1982).
22. (a) *C. P. Casey, M. A. Andrews, D. R. McAlister, D. W. Jones, S. G. Harsy*: J. Molec. Catal. **13**, 43 (1981); (b) *W. K. Wong, W. Tam, J. Gladysz*: J. Am.

- Chem. Soc. **101**, 5440 (1979); (c) *J. A. Gladysz, W. Tam*: J. Am. Chem. Soc. **100**, 2545 (1978); (d) *W. Tam, G. Y. Lin, W. K. Wong, W. A. Kiet, J. A. Gladysz*: J. Am. Chem. Soc. **104**, 141 (1982).
23. (a) *B. B. Wayland, B. A. Woods*: J. Chem. Soc. Chem. Commun. 700 (1981); (b) *B. B. Wayland, B. A. Woods, R. J. Pierce*: J. Am. Chem. Soc. **104**, 302 (1982).
 24. *P. J. Fagan, K. G. Moloy, T. J. Marks*: J. Am. Chem. Soc. **103**, 6959 (1981).
 25. *R. S. Threlkel, J. E. Bercaw*: J. Am. Chem. Soc. **103**, 2650 (1981).
 26. *H. Berke, G. Huttner, G. Weiler, L. Zsolnai*: J. Organomet. Chem. **219**, 353 (1981).
 27. *H. N. Adams, G. Fachinetti, J. Strähle*: Angew. Chem. **93**, 94 (1981).
 28. *R. J. McKinney, D. L. Thorn*: Organometallics **1**, 197 (1982).
 29. *J. A. Gladysz, J. C. Schover, C. E. Stone*: J. Am. Chem. Soc. **100**, 6766 (1978).
 30. *A. R. Culler*: J. Am. Chem. Soc. **101**, 604 (1979).
 31. *H. Berke, H. Bankhardt, G. Huttner, J. v. Seyerl, L. Zsolnai*: Chem. Ber. **114**, 8, 2754 (1981).
 32. *C. P. Casey, M. A. Andrews, J. E. Rinz*: J. Am. Chem. Soc. **101**, 741 (1979).
 33. *W. A. G. Graham, J. R. Sweet*: J. Organomet. Chem. **173**, C9 (1979).
 34. *J. A. Van Dorn, C. Masters, H. C. Volger*: J. Organomet. Chem. **105**, 245 (1976).
 35. (a) *M. Tachikawa, R. L. Geerts, E. L. Muetterties*: J. Organomet. Chem. **213**, 1, 11 (1981); (b) *D. Mansuy, J. P. Lecomte, J. C. Chottard, J. F. Bartol*: Inorg. Chem. **20**, 9, 3119 (1981); (c) *P. F. Jackson, B. F. G. Johnston, J. Lewis, M. McPartlin, W. J. H. Nelson*: J. Chem. Soc., Chem. Commun. **49** (1982).
 36. *H. Beurich, H. Vahrenkamp*: Angew. Chem. **93**, 128 (1981).
 37. *P. R. Sharp, S. J. Holmes, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman*: J. Am. Chem. Soc. **103**, 965 (1981).
 38. *K. S. Wong, T. P. Fehlner*: J. Am. Chem. Soc. **103**, 966 (1981).
 39. *E. L. Muetterties*: Catalysis Reviews **23**, 69 (1981).
 40. *E. M. Holt, K. H. Wilmire, D. F. Schriver*: J. Organomet. Chem. **213**, 125 (1981).
 41. (a) *M. Tachikawa, E. L. Muetterties*: J. Am. Chem. Soc. **102**, 4541 (1980); (b) *J. Am. Chem. Soc. **102**, 4542 (1980); (c) *J. Am. Chem. Soc. **103**, 1485 (1981).**
 42. *C. E. Sumner Jr., P. E. Riley, R. E. Davis, R. Pettit*: J. Am. Chem. Soc. **102**, 1752 (1980).
 43. *R. C. Brady, R. Pettit*: J. Am. Chem. Soc. **102**, 6181 (1980).
 44. *S. J. Holmes, R. P. Schrock*: J. Am. Chem. Soc. **103**, 4599 (1981).
 45. (a) *A. J. Schultz, J. M. Williams, R. B. Calvert, J. R. Shapley, G. D. Stucky*: Inorg. Chem. **18**, 319 (1979); (b) *R. B. Calvert, J. R. Shapley*: J. Am. Chem. Soc. **99**, 5225 (1977); (c) *J. Am. Chem. Soc. **100**, 7726 (1978).*
 46. (a) *W. A. Herrmann, J. Plank*: Angew. Chem. **90**, 855 (1978); (b) *R. H. Grubbs, A. Miyashita*: Tetrahedron Lett. **22**, 1255 (1981).
 47. *J. C. Hayes, G. D. N. Pearson, N. J. Cooper*: J. Am. Chem. Soc. **103**, 4648 (1981).
 48. *K. Isobe, D. G. Andrews, B. E. Mann, P. Maillis*: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 809 (1981).
 49. *C. Masters, C. von der Wonde, J. A. von Doorn*: J. Am. Chem. Soc. **101**, 1633 (1979).
 50. *J. A. Marsella, K. Falting, J. C. Huffman, K. G. Caulton*: J. Am. Chem. Soc. **102**, 5596 (1980); J. Am. Chem. Soc. **102**, 1747 (1980).
 51. (a) *F. Calderazzo*: Angew. Chem. **89**, 305 (1977); (b) *H. Brunner, H. Vogt*: Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **20**, 405 (1981); (c) *E. J. Kuhlmann, J. J. Alexander*: Coord. Chem. Reviews **33**, 195 (1980).
 52. *W. Keim, M. Berger, A. Eisenbeis, J. Kadelka, J. Schlupp*: J. Molec. Catalysis **13**, 95 (1981).
 53. (a) *D. Seyferth*: J. Am. Chem. Soc. **6724** (1976); (b) *J. Schwartz, K. J. Gell*: J. Organometal. Chem. **162**, C11 (1978); (c) *D. Seyferth, M. O. Nestle*: J. Am. Chem. Soc. **103**, 3320 (1981); (d) *T. Bodnar, G. Coman, S. La Croce, C. Lambert, K. Menard, D. Culler*: J. Am. Chem. Soc. **103**, 2471 (1981).
 54. (a) *A. Wong, J. D. Atwood* in Catalytic Activation of Carbon Monoxide, ACS Symposium Series 152, p. 265 Am. Chem. Soc. 1981; (b) *A. Wong, M. Harris, J. D. Atwood*: J. Am. Chem. Soc. **100**, 4529 (1980); (c) *A. Wong, J. D. Atwood*: J. Organomet. Chem. **199**, C9 (1980).
 55. *C. P. Casey, C. A. Bunnell, J. Calabrese*: J. Am. Chem. Soc. **98**, 1166 (1976).
 56. (a) *M. El-Chahawi, V. Prange*: Chem. Ztg. **102**, 1 (1978); (b) Rhone Poulenc: Fr. Patent 2, 297, 200; Ger. Offen. 2 600 541; (c) *J. Alper, H. Des Abayes*: J. Organomet. Chem. **134**, C11 (1977).
 57. *B. F. G. Jonson, J. Lewis, A. G. Orpen, G. Raithby, G. Süss*: J. Organomet. Chem. **173**, 187 (1979).
 58. *J. B. Keister*: J. Chem. Soc. Chem. Commun. 214 (1979).
 59. *J. S. Bradley, G. B. Ansell, E. W. Hill*: J. Am. Chem. Soc. **101**, 7417 (1979); J. Am. Chem. Soc. **103**, 4968 (1981).
 60. *E. L. Muetterties, J. Stein*: Chem. Rev. **79**, 479 (1979).
 61. *M. Röper, H. Strutz, W. Keim*: J. Organomet. Chem. **219**, C5 (1981).
 62. *A. J. Arce, A. J. Deeming*: J. Chem. Soc. Chem. Commun. 364 (1982).
 63. *P. J. Fagan, E. A. Maatta, T. J. Marks* in Catalytic Activation of Carbon Monoxide (ACS-Symposium Series 152) p. 35. Am. Chem. Soc., 1981.
 64. *T. Tanaka*: J. Organomet. Chem. **227**, 329 (1982).
 65. *A. Deluzarche, J. P. Hindermann, R. Roger*: J. Chem. Research (S), 72 (1981).
 66. *R. A. Michelin, M. Napoli*: J. Organomet. Chem. **175**, 239 (1979).
 67. *R. J. Dawood, J. R. Blockborow, G. Wilkinson*: J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1101 (1980).
 68. *D. R. Fahey*: J. Am. Chem. Soc. **103**, 136 (1981).
 69. *M. Orchin, J. A. Roth*: J. Organomet. Chem. **172**, C27 (1979).
 70. *B. D. Dombek* in Catalytic Activation of Carbon Monoxide, (ACS-Symposium Series 152) p. 219. Am. Chem. Soc. (1981).
 71. *J. Cook, J. E. Hamlin, A. Nulton, P. M. Maillis*: J. Chem. Soc. Chem. Commun. 144 (1980).
 72. (a) *K. M. Doxsee, R. H. Grubbs*: J. Am. Chem. Soc. **103**, 7696 (1981); (b) *J. Powell, A. Kuksis, C. J. May, S. C. Nyburg, S. J. Smith*: J. Am. Chem. Soc. **103**, 5941 (1981).
 73. (a) *Е. А. Григорян, X. P. Гюлумян*: Кинетика и катализ **22**, 164 (1981); (b) Докл. АН СССР **250**, 649 (1980).
 74. *J. M. Manriquez, D. R. McAlister, R. D. Sanner, J. E. Bercaw*: J. Am. Chem. Soc. **98**, 6733 (1976).
 75. *J. C. Huffman, J. G. Stone, W. C. Krusell, K. G. Caulton*: J. Am. Chem. Soc. **99**, 5829 (1977).
 76. *H. K. Wang, H. W. Chai, E. L. Muetterties*: Inorg. Chem. **20**, 2661 (1981).
 77. *H. W. Choi, E. L. Muetterties*: Inorg. Chem. **20**, 2664 (1981).
 78. *G. Henri-Olivé, S. Olivé*: Angew. Chem. **91**, 83 (1979).
 79. *L. S. Benner, Y.-H. Lal, K. P. C. Vollhardt*: J. Am. Chem. Soc. **103**, 3609 (1981).
 80. *M. Blanchard, D. Vanhove*: J. Chem. Soc. Chem. Commun. 908 (1980).
 81. *J. W. Rathke, H. M. Feder*: J. Am. Chem. Soc. **100**, 3623 (1978).
 82. (a) *G. Fachinetti, L. Balocchi, F. Secco, M. Venturini*: Angew. Chem. **93**, 215 (1981); (b) *G. Fachinetti, R. Lazzaroni, S. Pucci*: Angew. Chem. **93**, 1097 (1981).
 83. *J. S. Bradley, G. B. Ansell, E. W. Hill*: J. Am. Chem. Soc. **101**, 7419 (1979).
 84. *W. Keim, M. Berger, J. Schlupp*: J. Catal. **61**, 359 (1980).
 85. *M. Anstock*: Dissertation, RWTH Aachen 1982.
 86. *R. J. Daroda, J. R. Blockborow, G. Wilkinson*: J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1101 (1980); J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1098 (1980).
 87. *T. E. Paxon, C. A. Reilly, D. R. Holecek*: J. Chem. Soc. Chem. Commun. 618 (1981).
 88. (a) *R. L. Pruett*: Ann. N. Y. Acad. Sci. **295**, 239 (1977); (b) *R. L. Pruett, W. E. Walker* (Union Carbide Corp.); U. S. Patents **3**, 833, 634 (1974), **3**, 878, 214: **3**, 878, 290, **3**, 878, 292 (1975).
 89. *W. F. Gresham, C. E. Schweitzer* (El. Du Pont de Nemours): U. S. Patents **2**, 534, 018 (1950), **2**, 636, 046 (1953).
 90. (a) *J. L. Vidal, W. E. Walker*: Inorg. Chem. **19**, 896 (1980); Inorg. Chem. **20**, 249 (1981); (b) *J. L. Vidal, R. C. Schoening, W. E. Walker* in Reactivity of

- Metal-Metal-Bonds in ACS Symposium Series 155, p. 61, Am. Chem. Soc., 1981; (c) *B. T. Heaton*: J. Chem. Soc. Chem. Commun. 331 (1981); (d) *R. C. Schoening, J. L. Vidal, R. A. Fiato*: J. Mol. Cat. **13**, 83 (1981).
91. *B. D. Dombek*: J. Am. Chem. Soc. **102**, 6855 (1980).
 92. *B. D. Dombek*: J. Chem. Soc. **103**, 6508 (1981).
 93. *R. C. Williamson, T. P. Kobylinski* (Gulf Research and Development Co): U. S. Patent 4, 170, 605 (1979).
 94. *A. Deluzarche, R. Franseca, G. Jenner, A. Kiennemann*: Erd. und Kohle **32**, 313 (1979).
 95. *G. Jenner, A. Kiennemann, E. Bagherzadah, A. Deluzarche*: React. Kinet. Catal. Lett. **15**, 103 (1980).
 96. (a) *J. F. Knifton*: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 188 (1981); (b) *J. F. Knifton*: U. S. Patent 4, 265, 828 (1981).
 97. *J. Falbe*: New Syntheses with Carbon Monoxide, p. 139. Springer Verlag, N. Y. (1980).
 98. *J. Falbe*: New Syntheses with Carbon Monoxide, p. 17. Springer Verlag, N. Y. (1980).
 99. (a) *K. L. Brown, G. R. Clark, C. E. Headford, K. Marsden, W. R. Roper*: J. Am. Chem. Soc. **503** (1979); (b) *C. E. Headford, W. Roper*: J. Organomet. Chem. **198**, C7 (1980).
 100. *R. B. King, A. D. King Jr., K. Tanaka*: J. Mol. Cat. **10**, 75 (1980).
 101. *D. J. Darensbourg, M. B. Fischer, R. E. Schmidt, B. J. Baldwin*: J. Am. Chem. Soc. **103**, 1297 (1981).
 102. *K. A. Azam, A. J. Deeming, I. P. Rothwell*: J. Chem. Soc. (Dalton) **91** (1981).
 103. *M. Green, K. A. Mead, R. M. Mills, D. Salter, F. G. A. Stone, P. Woodward*: J. Chem. Soc., Chem. Commun. **51** (1982).
 104. *H. Berke, G. Weiler*: Angew. Chem. **94**, 2 135 (1982).
 105. *G. R. Clark, C. E. L. Headford, K. Marsden, W. R. Roper*: J. Organomet. Chem. **231**, 335 (1982).

K TAJABE II

1. (a) «Rahmenprogramm Energieforschung 1974—1977» des Bundesministeriums für Forschung und Technologie, West Germany; (b) *W. Pichler*: Erdöl und Kohle, Erdgas Petrochemie **31**, 398 (1978); (c) *M. K. Hubert*: Can. Min. Metal. Bull. **66**, 37 (1973).
2. Anonym: E. C. N. Special Report, Europ. Chem. News. Technol. Suppl. Dec. **22**, 19 (1980).
3. *C. D. Frohning, H. Kölbl, M. Ralek, W. Rottig, F. Schnur, H. Schulz*: Fischer—Tropsch Synthese (Chemierohstoffe aus Kohle. ed. J. Falbe), p. 219. Georg Thieme-Verlag (1977).
4. *C. D. Fronning*: Hydrogenation of the Carbon Monoxide (New Syntheses with Carbon Monoxide, ed. J. Falbe), p. 340. Springer-Verlag (1980).
5. *H. Pichler, O. Roelen*: Kohlenoxyd-Hydrierung (Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie v. 9), p. 684. Verlag Urban und Schwarzenberg (1957).
6. *H. Pichler, H. Schulz, D. Kühne*: Brennst. Chem. **49**, 344 (1968).
7. *H. Pichler, H. Schulz, M. Elstner*: Brennst. Chem. **48**, 78 (1967).
8. *H. Pichler, H. Schulz*: Chem. Ing. Techn. **42**, 1162 (1970).
9. *H. Schulz*: Pure Appl. Chem. **51**, 2225 (1979).
10. *H. Schulz*: Erdöl und Kohle Erdgas Petrochemie, Compendium 1976/77, **1**, 258 (1976).
11. *I. Tkatchenko*: Fischer-Tropsch Synthesis Revisited (Fundamental Research in Homogeneous Catalysis v. 3, ed. M. Tsutsui), p. 119. New York (1980).
12. *C. Masters*: Adv. Organomet. Chem. **17**, 61 (1979).
13. *R. L. Pruett*: Science **211** (4477), 11 (1981).
14. *I. Wender*: Catal. Rev. Sci. Eng. **14**, 97 (1976).
15. *M. E. Dry*: The Fischer-Tropsch Synthesis (Catalysis Science and Technology, v. 1, ed. J. R. Anderson and M. Boudard), p. 159. Springer-Verlag (1981).
16. *P. Sabatier, J. B. Senderens*: C. R. Acad. Sci. **134**, 514 (1902).
17. BASF AG: DRP 293.787 (1913); DRP 295.202 (1914); DRP 295.203 (1914).
18. *F. Fischer, H. Tropsch*: Brennst. Chem. **4**, 276 (1923).

19. *H. Pichler*: Twenty five Years of Synthesis of Gasoline by Catalytic Conversion of Carbon Monoxide and Hydrogen (Advances in Catalysis v. 4, ed. Frankenburg, Komarewsky, Rideal), p. 271. Academic Press (1952).
20. *F. Fischer, H. Tropsch*: Brennst. Chem. **7**, 97 (1926).
21. *R. B. Anderson*: Catalysis, v. 4, ed. P. H. Emmett, p. 29. Reinhold (1956).
22. *A. T. Bell, H. Heinemann, W. G. McKee*: Appl. Catal. **2**, 219 (1982).
23. *G. Bub, M. Baerns*: Chem. Eng. Sci. **35**, 348 (1980).
24. *P. C. Keith*: Oil and Gas J. **45**, 102 (1946).
25. *H. Kölbl, M. Ralek*: Catal. Rev. Sci. Eng. **21**, 225 (1980).
26. *C. N. Satterfield, G. A. Huff, Jr.*: Chem. Eng. Sci. **35**, 195 (1980); Chem. Eng. Sci. **36**, 790 (1981).
27. *W. D. Deckwer, Y. Serpemen, M. Ralek, B. Schmidt*: Chem. Eng. Sci. **36**, 765 (1981); Chem. Eng. Sci. **36**, 791 (1981).
28. *W. D. Deckwer, Y. Serpemen, M. Ralek, B. Schmidt*: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. **21**, 231 (1982).
29. *W. D. Deckwer, Y. Louisi, A. Zaidi, M. Ralek*: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. **19**, 699 (1980).
30. *R. Farley, D. J. Ray*: J. Inst. Petrol. **50**, 27 (1964).
31. *H. E. Benson, J. H. Field, D. Bienenstock, H. H. Storch*: Ind. Eng. Chem. **46**, 2278 (1954).
32. *A. J. Hubert*: Report 1980, BMFT-FB-T-80-033; C. A. **94**, 68384 (1981).
33. *M. E. Dry, J. C. Hoogendoorn*: Catal. Rev. Sci. Eng. **23**, 265 (1981).
34. *K. H. Eisenlohr, H. Gaensslen*: Erdöl und Kohle Erdgas Petrochemie **35**, 27 (1982).
35. *J. Barrault, C. Forquy, J. C. Menezo, R. Mauret*: React. Kinet. Catal. Lett. **17**, 373 (1981).
36. *K. D. Tillmetz*: Chem. Ing. Tech. **48**, 1065 (1976).
37. *E. F. G. Herington*: Chem. Ind. (London) 346 (1946).
38. *R. A. Friedel, R. B. Anderson*: J. Am. Chem. Soc. **72**, 1212 and 2307 (1950).
39. *R. B. Anderson, L. E. Hofer, H. H. Storch*: Chem. Ing. Tech. **30**, 560 (1958).
40. *G. Henri-Olivé, S. Olivé*: Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 136 (1976).
41. *R. J. Madon*: J. Catal. **57**, 183 (1979).
42. *D. L. King, J. A. Cusumano, R. L. Garten*: Catal. Rev. Sci. Eng. **23**, 233 (1981).
43. *H. H. Nijs, P. A. Jacobs*: J. Catal. **65**, 328 (1980).
44. *C. N. Satterfield, G. A. Huff, Jr.*: J. Catal. **73**, 187 (1982).
45. *A. Ouli, J. Rautavuoma, H. S. Van der Baan*: Appl. Catal. **1**, 247 (1981).
46. *R. J. Madon, W. F. Taylor*: J. Catal. **69**, 32 (1981).
47. *D. Ballivet-Tkatchenko, I. Tkatchenko*: J. Mol. Catal. **13**, 1 (1981).
48. *H. Tramm*: Chem. Ing. Tech. **24**, 237 (1952).
49. *H. Kölbl, K. D. Tillmetz*: J. Catal. **34**, 307 (1974).
50. *H. Schulz, B. R. Rao, M. Elstner*: Erdöl und Kohle Erdgas Petrochemie **23**, 651 (1970).
51. *H. Schulz, H. D. Achtsnit*: Rev. Port. Quim. **19**, 317 (1977).
52. *D. J. Dawyer, G. A. Somorjai*: J. Catal. **56**, 249 (1979).
53. *J. G. Ekerdt, A. T. Bell*: J. Catal. **62**, 19 (1980).
54. *W. Molina, V. Perrichon, R. P. A. Sneed, P. Turlier*: React. Kinet. Catal. Lett. **13**, 69 (1980).
55. *F. Hugues, B. Besson, P. Bussiere, J. A. Dalmon, J. M. Basset, D. Olivier*: Nouv. J. Chim. **5**, 207 (1981).
56. *J. B. Benziger, R. J. Madix*: J. Catal. **65**, 36 (1980).
57. *H. P. Bonzel, H. J. Krebs*: Surf. Sci. **109**, L 527 (1981).
58. *G. B. McVicker, M. A. Vannice*: J. Catal. **63**, 25 (1980).
59. *H. Pralaud, J. A. Dalmon, G. Martin, M. Primet, B. Imelik*: C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C. **291**, 89 (1980).
60. *T. Okuhara, K. Kobayashi, T. Kimura, M. Misono, Y. Yoneda*: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1114 (1981).
61. *R. B. Anderson*: Catal. Rev. Sci. Eng. **21**, 53 (1980).
62. *R. B. Anderson, J. F. Shultz, B. Seligman, W. K. Hall, H. H. Storch*: J. Am. Chem. Soc. **72**, 3502 (1950).

63. M. J. Baird, R. R. Schehl, W. P. Hagnes, J. T. Cobb, Jr.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **19**, 175 (1980).
64. M. E. Dry: *Brennst. Chem.* **50**, 193 (1969).
65. H. Schäfer-Stahl: *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **19**, 729 (1980).
66. H. Schäfer-Stahl: *Erdöl und Kohle Erdgas Petrochemie* **34**, 31 (1981).
67. L. S. Benner, P. Perkins, K. P. C. Vollhardt: *Am. Chem. Soc. Sym. Ser.* **152**, 165 (1981).
68. P. J. Lucchesi: *Erdöl und Kohle Erdgas Petrochemie* **34**, 115 (1981).
69. C. H. Bartholomew, R. B. Pannell, J. L. Butler, D. G. Mustard: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **20**, 296 (1981).
70. C. C. Kao, S. C. Tsai, Y. W. Chung: *J. Catal.* **73**, 136 (1982).
71. M. A. Vannice, R. L. Garten: *J. Catal.* **66**, 242 (1980).
72. E. L. Kugler: *Am. Chem. Soc., Preprints Div. Petr. Chem.* **25**, 564 (1980).
73. M. A. Vannice, R. L. Garten: *J. Catal.* **63**, 255 (1980).
74. T. M. Apple, C. Dybowski: *J. Catal.* **71**, 316 (1981).
75. M. A. Vannice, S.-Y. Wang, S. H. Moon: *J. Catal.* **71**, 152 (1981).
76. S.-Y. Wang, S. H. Moon, M. A. Vannice: *J. Catal.* **71**, 167 (1981).
77. S. G. Stewart (Phillips Petroleum): *U. S. Patent* **2**, 490, 488 (1949); *C. A.* **44**, 3701h (1950).
78. B. Buessemeier, C. D. Frohning, B. Cornils: *Hydrocarbon Process.* **55**, 105 (1976).
79. H. Köbel, K. D. Tillmetz: *Ger. Offen.* **2**, 507, 647 (1976); *C. A.* **86**, 192342h (1977).
80. W. Benecke, Dissertation, Technische Universität Berlin (1982).
81. K. Kishi, M. W. Roberts: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **71**, 1715 (1975).
82. H. J. Lehmann, H. Nguen-Ngoc, W.-D. Deckwer, M. Ralek: *Chem. Ing. Tech.* **54**, 52 (1982).
83. C. H. Bartholomew, J. R. Katzer: *Stud. Surf. Sci. Catal.* **6**, 375 (1980).
84. C. H. Bartholomew, R. B. Pannell: *Appl. Catal.* **2**, 39 (1982).
85. M. E. Dry, T. Shingles, C. S. van H. Botha: *J. Catal.* **17**, 341 (1970).
86. O. G. Malan, J. D. Louw, L. C. Ferreira: *Brennst. Chem.* **42**, 209 (1961).
87. J. F. Shultz, W. K. Hall, T. A. Dubs, R. B. Anderson: *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 282 (1956).
88. J. F. Shultz, F. S. Karn, R. B. Anderson, L. J. E. Hofer: *Fuel* **40**, 181 (1961).
89. H. H. Madden, G. Ertl: *Surf. Sci.* **35**, 211 (1973).
90. M. Audier, M. Coulon, L. Bonnetain: *Carbon* **17**, 391 (1979).
91. H. P. Bonzel, H. J. Krebs, V. Schwarting: *Chem. Phys. Lett.* **72**, 165 (1980).
92. L. J. E. Hofer, E. Sterling, J. T. McCartney: *J. Phys. Chem.* **59**, 1153 (1955).
93. W. R. Ruston, M. Warzee, J. Hennaut, J. Watly: *Carbon (Oxford)* **7**, 47 (1969).
94. D. J. Dwyer, G. A. Somorjai: *J. Catal.* **52**, 291 (1978).
95. S. J. Thomson: *Catalysis (London)* **3**, 1 (1980).
96. M. W. Roberts: *Photoelectron Spectroscopy and Surface Chemistry (Advances in Catalysis v. 29, ed. D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz)*, p. 55. Academic Press (1980).
97. J. A. Rabo, A. P. Risch, M. L. Poutsma: *J. Catal.* **53**, 295 (1978).
98. Y. Iwasawa, R. Mason, M. Textor, G. A. Somorjai: *Chem. Phys. Lett.* **44**, 468 (1976).
99. G. G. Low, A. T. Bell: *J. Catal.* **57**, 397 (1979).
100. R. W. Joyner, M. W. Roberts: *Chem. Phys. Lett.* **29**, 447 (1974).
101. M. W. Roberts: *Chem. Soc. Rev.* **6**, 373 (1977).
102. R. Mason, M. W. Roberts: *Inorg. Chim. Acta* **50**, 53 (1981).
103. G. A. Martin, M. Primet, J. A. Dalmon: *J. Catal.* **53**, 321 (1978).
104. J. A. Dalmon, G. A. Marin: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **75**, 1011 (1979).
105. M. L. Poutsma, L. F. Elek, P. A. Ibarbia, A. P. Risch, J. A. Rabo: *J. Catal.* **52**, 157 (1978).
106. J. G. Ekerdt, A. T. Bell: *J. Catal.* **58**, 170 (1979).
107. N. W. Cant, A. T. Bell: *J. Catal.* **73**, 257 (1982).
108. M. Araki, V. Ponc: *J. Catal.* **44**, 439 (1976).
109. P. Biloen, J. N. Helle, W. M. H. Sachtlar: *J. Catal.* **58**, 95 (1979).
110. P. Biloen: *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **99**, 33 (1980).
111. P. Biloen, W. M. H. Sachtlar: *Adv. Catal.* **30**, 165 (1981).
112. H. Koelbel, M. Ralek, P. Jiru: *Erdöl und Kohle Erdgas Petrochemie* **23**, 580 (1970).
113. R. A. Dalla Betta, M. Shelef: *J. Catal.* **48**, 111 (1977).
114. D. L. King: *J. Catal.* **61**, 77 (1980).
115. K. Tamaru: *Pure Appl. Chem.* **52**, 2067 (1980).
116. H. J. Krebs, H. P. Bonzel, G. Gafner: *Surf. Sci.* **88**, 269 (1979).
117. H. P. Bonzel, H. J. Krebs: *Surf. Sci.* **91**, 499 (1980).
118. E. L. Muettterties: *J. Organomet. Chem.* **200**, 177 (1980).
119. M. Tachikawa, R. L. Geerts, F. L. Muettterties: *J. Organomet. Chem.* **213**, 11 (1981).
120. M. Tachikawa, F. L. Muettterties: *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4541 (1980).
121. C. E. Sumner Jr., P. E. Riley, R. E. Davis, R. Pettit: *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1752 (1980).
122. M. Ritschel: Report 1980, BMFT-FB-T-80-034; *C. A.* **94**, 47800s (1981).
123. G. Blyholder, P. H. Emmett: *J. Phys. Chem.* **63**, 962 (1959).
124. G. Blyholder, P. H. Emmett: *J. Phys. Chem.* **64**, 470 (1960).
125. R. C. Brady III, R. Pettit: *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6182 (1980).
126. G. Henrici-Olivé, S. Olivé: *J. Mol. Catal.* **16**, 111 (1982).
127. D. Commereuc, Y. Chauvin, F. Hugues, J. M. Basset, D. Olivier: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **154** (1980).
128. R. Hemmerich, Dissertation, Rheinisch Westfälische Technische Hochschule, Aachen, in preparation.
129. D. Vanhove, M. Blanchard, F. Petit, A. Mortreux: *Nouv. J. Chim.* **5**, 205 (1981).
130. B. C. Gates, J. Lieto: *Chemtech.* **10**, 195 (1980).
131. D. Vanhove, P. Makambo, M. Blanchard: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **605** (1979).
132. P. A. Jacobs, J. Verdonck, R. Nijs, J. B. Uytterhoeven: *Adv. Chem. Ser.* **178**, 15 (1978), pub. 1979.
133. H. H. Nijs, P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **180** (1979).
134. P. A. Jacobs: *Stud. Surf. Sci. Catal.* **5**, 293 (1980).
135. D. Ballivet-Tkatchenko, N. D. Chau, H. Mozzanega, M. C. Roux, J. Tkatchenko: *Am. Chem. Soc., Symp. Ser.* **152**, 187 (1981).
136. W. O. Haag, T. J. Huang (Mobil Oil Crp.): *U. S. Patent* **4**, 279, 830 (1981); *C. A.* **95**, 118173 (1981).
137. B. Büssemeier, C. D. Frohning, G. Horn, W. Kluy (Ruhchemie): *Ger. offen.* **2**, 518, 964 (1976); *C. A.* **86**, 124093c (1977). *Ger. offen.* **2**, 536, 488 (1976); *C. A.* **87**, 41705y (1977).
138. A. L. Dent, M. Lin: *Adv. Chem. Ser.* **178**, 47 (1978).
139. D. Fraenkel, B. C. Gates: *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2478 (1980).
140. W. H. Land, C. D. Chang (Mobil Oil Corp.): *Eur. Patent Appl.* **37213** (1981); *C. A.* **96**, 34517 (1982).
141. R. B. Anderson: *Iron nitrides as Fischer-Tropsch Catalysts (Advances in Catalysis v. 5, ed. Frankenburg, Komarewsky, Rideal)*, p. 355. Academic Press (1953).
142. W. K. Hall, W. E. Dieter, L. J. E. Hofer, R. B. Anderson: *Am. Chem. Soc.* **75**, 1442 (1953).
143. M. M. Bhasin, W. J. Bartley, P. C. Ellgen, T. P. Wilson: *J. Catal.* **54**, 120 (1978).
144. P. C. Ellgen, W. J. Bartley, M. M. Bhasin, T. P. Wilson: *Adv. Chem. Ser.* **178**, 147 (1978).
145. M. Ichikawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 2268 (1978).
146. M. Ichikawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 2273 (1978).
147. E. J. Leupold, H. J. Schmidt, F. Wunder, H.-J. Arpe, H. Hachenberg (Hoechst AG): *Eur. Patent Appl.* **10**, 295 (1980); *Ger. offen.* **2**, 846, 148 (1980); *C. A.* **93**, 113949 (1980).
148. F. Wunder, H.-J. Arpe, E. J. Leupold, H. J. Schmidt, H. Hachenberg (Hoechst AG): *Eur. Patent Appl.* **21**, 241 (1981); *C. A.* **94**, 191707 (1981).

149. M. Ichikawa, K. Shikakura: *Stud. Surf. Sci. Catal.* **7** (Pt. B), 925 (1981).
150. D. G. Castner, R. L. Blackadar, G. A. Somorjai: *J. Catal.* **66**, 257 (1980).
151. (a) A. Sugier, E. Freund (Institut Francais du Petrole): *Ger. offen.* 2, 949 952 (1980); *C. A.* **93**, 204054 (1980); (b) A. Sugier, E. Freund, J. F. Le Page (Institut Francais du Petrole): *Ger. offen.* 3, 012, 900 (1980); *C. A.* **94**, 102820 (1981).
152. A. T. Bell: *Catal. Rev. Sci. Eng.* **23**, 203 (1981).
153. C. K. Rofer-De Poorter: *Chem. Rev.* **81**, 447 (1981).
154. W. A. Herrmann: *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **21**, 117 (1982).
155. E. L. Muettlerlies, J. Stein: *Chem. Rev.* **79**, 479 (1979).
156. S. R. Craxford, E. K. Rideal: *J. Chem. Soc.* 1604 (1939).
157. K. Isobe, D. G. Andrews, B. E. Mann, P. M. Maillis: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 809 (1981).
158. M. Ritschel, W. Vielstich: *Chem. Ing. Tech.* **52**, 327 (1980).
159. H. Schulz, A. Zein El Deen: *Fuel Process. Technol.* **1**, 31 (1977); **1**, 45 (1977).
160. M. Röper, H. Stutz, W. Keim: *J. Organomet. Chem.* **219**, C5 (1981); H. Strutz, Dissertation, Rheinisch-Westfälisch Technische Hochschule, Aachen, 1983.
161. H. H. Storch, N. Columbic, R. B. Anderson: *The Fischer-Tropsch Reaction and Related Synthesis*, Wiley (1951).
162. G. Blyholder, L. D. Neff: *J. Catal.* **2**, 138 (1963).
163. G. Blyholder, L. D. Neff: *J. Phys. Chem.* **66**, 1664 (1962).
164. H. Kölbl, H. Robert: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **81**, 634 (1977).
165. H. Kölbl, D. Hanus: *Chem. Ing. Tech.* **46**, 1042 (1974).
166. B. B. Wayland, B. A. Woods: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 700 (1981).
167. H. Berke, G. Weiler: *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **21**, 150 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* 214 (1982).
168. J. F. Knifton: *J. Mol. Catal.* **11**, 91 (1981).
169. J. T. Yates, Jr., R. R. Cavanagh: *J. Catal.* **74**, 97 (1982).
170. A. Deluzarche, R. Kieffer, A. Muth: *Tetrahedron Lett.* 3357 (1977).
171. R. S. Sapienza, M. J. Sansone, L. D. Spaulding, J. F. Lynch: *Novel Interpretations of Carbon Monoxide Reductions (Fundamental Research in Homogeneous Catalysis v. 3, ed. M. Tsutsui)*, p. 179, Plenum Press (1979).
172. T. J. Marks, J. M. Manriquez, P. J. Fagan, V. W. Day, C. D. Day, S. H. Volmer: *Am. Chem. Soc., Symp. Ser.* **131**, 3 (1980).
173. V. Ponoc: *Catal. Rev. Sci. Eng.* **18**, 151 (1978).
174. R. C. Brady III, R. Pettit: *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1287 (1981).
13. J. Manriquez, R. R. McAlister, R. Sanner, J. E. Bercaw: *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2716 (1978).
14. (a) A. J. Deeming, K. A. Azam: *J. Mol. Catal.* **3**, 207 (1977/78); (b) P. O. Cavens, M. J. Mays: *J. Organomet. Chem.* **162**, 389 (1978).
15. P. T. Wolczonski, J. E. Bercaw: *Acc. Chem. Res.* **13**, 121 (1980).
16. L. J. Shoer, J. Schwarz: *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5831 (1977).
17. B. B. Wayland, B. A. Woods: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 700 (1981).
18. World Methanol Study, SRI International, 333 Ravenswood Avenue, Menlo Park, Calif. 94025, U. S. A.
19. (a) C. D. Chang, A. J. Svestri: *J. Catal.* **47**, 249 (1977); (b) S. L. Meisel, J. P. McCollough, C. H. Lechthaler, P. B. Weisz: *Chem. Technol.* **6**, 86 (1976); (c) G. A. Mills: *Chem. Technol.* **7** 418 (1977).
20. Mobil Res. and Development Central Res. Div.: *J. Catal.* **69**, 244 (1981).
21. J. Byrne, H. C. Huffman: *Chem. Eng. Prog.* **24**, Nov. 1980.
22. U. S. Patent 3, 621, 072 (Sumitomo).
23. Belg. Patent 818, 768 (Mobil).
24. K. Fukami: *Chem. Economy & Eng. Rev. Jan.*, **6**, 14 (1974).
25. (a) *Europ. Chem. News*, Oct. 22, 25 (1979); (b) *Platinum Met. Rev.* **12** (1980); (c) *Th. Voeste: Fette, Seifen, Anstrichmittel* **75** (6), 360 (1973); (d) T. Yamamoto: *Chem. Economy & Eng. Rev. Jan. Feb.*, **13**, 11 (1981).
26. T. Ikarashi: *Chem. Economy & Eng. Rev. Aug.*, **12**, 31 (1980).
27. Japan Kokai 30, 253 (1973) MGC.
28. D. Forster, A. Hershman, D. F. Morris: *Catal. Rev. Sci. Eng.* **23**, 89 (1981).
29. D. L. Thorn: *Organometallics* **1**, 197 (1982).
30. J. A. McCleverty: *Review J. Organomet. Chem.* **223**, 123 (1981).
31. (a) Belg. Patent 886, 853 (Halcon); (b) Belg. Patent 886, 854 (Halcon); (c) Ger. Offen. 2, 610, 036 (1976); (d) Ger. Offen. 2, 450, 965 (Hoechst); (e) Ger. Offen. 2, 939, 839 (Hoechst).
32. J. L. Ehrler, B. Juran: *Hydrocarb. Proc. Feb.*, 109 (1982).
33. Japan Kokai 81 104, 438 (Kuraray) C. A. **95**, 203356; Japan Kokai 81, 104, 839 C. A. **95**, 203357.
34. M. Schrod, G. Luft: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **20**, 649 (1981).
35. Eur. Patent Appl. 25, 702 (1981) Mitsubishi Gas.
36. Ger. Offen. 2, 610, 035 (1976) Halcon.
37. Eur. Patent Appl. 25, 702 Mitsubishi Gas; C. A. **95**, 97059.
38. J. W. Brockington, C. M. Bartisch: *Am. Chem. Soc. Prepr. Div. Petr. Chem.* **26**, 750 (1981).
39. Eur. Patent Appl. 28, 474 (1981) Mitsubishi Gas; Eur. Patent Appl. 28, 515 (1981) Mitsubishi Gas.
40. W. W. Kaeding: *J. Catal.* **67**, 159 (1981).
41. U. S. Patent 3, 754, 028 (1973) Chevron; U. S. Patent 4, 076, 758 (1978) Monsanto; Ger. Offen. 2, 526, 381 (1976) Chevron.
42. U. S. Patent 4, 016, 208 Chevron (1978).
43. (a) J. A. Roth, M. Orchin: *J. Organomet. Chem.* **172**, C27 (1979); (b) U. S. Patent 3, 920, 753 Aginomoto.
44. Ger. Offen. 2, 427, 954 (1975) Aginomoto; U. S. Patent 4, 144, 401 (1979) Chevron; Ger. Offen. 2, 741, 589 (1978) National Distillers; U. S. Patent 4, 079, 085 (1978) Chevron.
45. (a) A. H. Weiss: *Chem. Week. Nov.* **22**, 33 (1978); (b) A. H. Weiss, G. Triggerman, G. Dunnells, V. A. Likholobov, E. Biron: *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev.* **18**, 522 (1979).
46. U. S. Patent 4, 076, 758.
47. (a) U. S. Patent 4, 069, 388 (ARCO); (b) U. S. Patent 3, 994, 960 (UBE); (c) F. Rivetti, U. Romano: *La Chimica e L'Industria* **62**, 7 (1980).
48. Ger. Offen. 3, 004, 467 (1981); C. A. **95**, 170036.
49. (a) Japan Kokai 30, 253 (1973) MGC; (b) Japan Kokai 16, 773 (1975) MGC; (c) Japan Kokai 3513 (1974) Aginomoto; (d) F. J. Bryant: *Prepr. Div. Petr. Chem. Am. Chem. Soc.* **18** (1), 193 (1973); (e) U. S. Patent 4, 194, 056 Chevron.
50. Ger. Offen. 1, 691, 143 (1976) Hoechst.

K ГЛАВЕ III

1. (a) German Offen. 2, 748, 097 (IFP); (b) U. S. Patent 4, 122, 110 (1978) (IFP).
2. M. Ichikawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 2268 (1978).
3. German Offen. 2, 503, 204 (Union Carbide).
4. (a) Y. Kikuzono, S. Kagami, S. Naito, T. Onishi, K. Tamaru: *Chem. Lett.* **9**, 1219 (1981); (b) M. L. Poutsma, L. F. Elek, D. A. Ibarbia, A. P. Risch, J. A. Rabo: *J. Catal.* **52**, 157 (1978); (c) F. Fajula, R. G. Antony, J. H. Lunsford: *J. Catal.* **73**, 237 (1982).
5. J. W. Rathke, H. M. Feder: *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3023 (1978).
6. W. Keim, M. Berger, J. Schlupp: *J. Catal.* **61**, 359 (1980).
7. D. R. Fahey: *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 136 (1981).
8. J. S. Bradley, G. B. Ansell, E. W. Hill: *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7419 (1979).
9. (a) H. Kung: *Can. Rev. Sci. Eng.* **22**, 235 (1980); (b) R. R. Gay, M. H. Nadine, V. E. Henrich, H. J. Zeiger, E. I. Salomon: *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6752 (1980); (c) M. Bowker, H. Houghton, K. Waugh: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **77**, 3023 (1981); (d) R. G. Herman, K. Klier, G. W. Simmons, B. P. Finn, J. B. Bako, T. P. Kobylinski: *J. Catal.* **56**, 407 (1979).
10. A. Takouchi, J. R. Katzer: *J. Phys. Chem.* **85**, 937 (1981).
11. J. Saussey, J. C. Lavalley, J. Lamotte, T. Rais: *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 278 (1982).
12. A. Deluzarche, J. P. Hindermann, R. Roger: *J. Chem. Research (S)* **72** (1981).

K ГЛАВЕ IV

1. *D. W. Slocum*: Chemicals from Coal: the Cobalt Octacarbonyl Catalyzed Homologation of Methanol the Ethanol (Catalysis in Organic Syntheses, ed. W. Jones), pp. 245—276. Academic Press (1980).
2. *B. Cornils*: Höhere Alkohole aus Synthesegas durch Homologisierung (Chemierohstoffe aus Kohle, ed. J. Falbe), pp. 329—333. Georg Thieme Verlag (1977).
3. *F. Piacenti, M. Bianchi*: Carbonylation of Saturated Oxygenated Compounds (Organic Syntheses via Metal Carbonyls v. 2, eds. I. Wender and P. Pino), pp. 1—42. J. Wiley (1977).
4. *I. Wender*: Catal. Rev.-Sci. Eng. **14**, 97 (1976).
5. *H. Bahrmann, B. Cornils*: Homologation of Alcohols (New Synthesis with Carbon Monoxide, ed. J. Falbe), pp. 226—242. Springer Verlag (1980).
6. *H. Bahrmann, B. Cornils*: Chem. Ztg. **104**, 39 (1980).
7. *R. L. Pruett*: Science **211**, 11 (1981).
8. *J. Haggin*: Chemical Eng. News **59** (20), 52 (1981).
9. *M. B. Sherwin*: Hydrocarbon Processing (3), 79 (1981).
10. *P. H. Spitz*: Chem. Technol. (5), 295 (1977).
11. Chemiewirtschaft in Zahlen (ed. Verband der chemischen Industrie, 23. edn.) p. 51. Frankfurt, 1981.
12. *K. Weissmel, H.-J. Arpe*: Industrielle Organische Chemie p. 153. Verlag Chemie (1976).
13. *G. Wietzel, K. Eder, A. Scheuermann* (BASF): Ger. Offen. 867, 849 (1941); C. A. **48** 1408a (1954).
14. *I. Wender, R. Levine, M. Orchin*: J. Am. Chem. Soc. **71**, 4160 (1949).
15. *I. Wender, R. A. Friedel, M. Orchin*: Science **113**, 206 (1951).
16. *I. Wender, H. Greenfield, S. Mellin, M. Orchin*: J. Am. Chem. Soc. **74**, 4079 (1952).
17. *J. Bertly, L. Marko, D. Kallo*: Chem. Tech. **8**, 260 (1956).
18. *A. D. Riley, W. O. Bell jr.* (Commercial Solvents): Ger. Offen. **1**, 173, 075 (1964); C. A. **59**, 9793d (1963).
19. *L. H. Slaugh* (Shell Int. Res. Maatsch.): Ger. Offen. **2**, 625, 627 (1976); C. A. **87**, 5373c (1977).
20. *H. Beuther, T. P. Kobylinski, G. M. Singerman, W. R. Pretzer*: Am. Chem. Soc. Div. Petr. Chem. Prepr. **25**, 93 (1980); *W. R. Pretzer, T. P. Kobylinski, J. E. Bozik* (Gulf Research and Development Comp.): Eur. Patent Appl. 13464 (1980); C. A. **94**, 83598r (1981).
21. *W. E. Walker* (Union Carbide Corp.): Eur. Patent Appl. 37586 (1981); C. A. **96**, 68333y (1982).
22. *K.-H. Keim, J. Korff* (Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG): Ger. Offen. **3**, 031, 558 (1982).
23. *G. S. Koerner, W. E. Slinkard*: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **17**, 231 (1978).
24. *H. Loevenich*, Dissertation, Rheinisch-Westfälisch Technische Hochschule, Aachen, 1982.
25. *W. R. Pretzer, T. P. Kobylinski*: Ann. N. Y. Acad. Sci. **333**, 58 (1980).
26. *A. Deluzarche, G. Jenner, A. Kiennemann, F. Abou Samra*: Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem., Brennst. Chem. **32**, 436 (1979).
27. *C. U. Pittman jr., G. Wilemon, W. D. Wilson, R. C. Ryan*: Angew. Chem. **92**, 494 (1980).
28. *W. Reppe, H. Friedrich* (BASF): Ger. Offen. 897403 (1953); C. A. **50**, 16830c (1956).
29. *T. Mizoroki, M. Nakayama*: Bull. Chem. Soc. Jpn. **37**, 236 (1964).
30. *T. Mizoroki, T. Matsumoto, A. Ozaki*: Bull. Chem. Soc. Jpn. **52**, 479 (1979).
31. *J. Gauthier-Lafaye, R. Perron* (Rhône-Poulenc Industries): Eur. Patent Appl. 11042 (1980); C. A. **94**, 30190v₁ (1981).
32. *P. S. Braterman, B. C. Walker, T. H. Robertson*: J. Chem. Soc. Chem. Commun. 651 (1977).
33. *A. Daluzarche, G. Jenner, A. Kiennemann*: Tetrahedron Lett. 3797 (1978).
34. *H. Dumas, J. Levisalles, H. Rudler*: J. Organomet. Chem. **187**, 405 (1980).
35. *W. F. Gresham* (E. I. Du Pont de Nemours & Co.): U. S. Patent 2, 535, 060 (1950); C. A. **45**, 4738b (1951).
36. *B. R. Gane, D. G. Stewart* (British Petroleum Comp.): Eur. Patent Appl. 10373 (1980); C. A. **93**, 204050w (1980).
37. *Y. Sugi, K. Bando, Y. Takami*: Chem. Lett. **63** (1981).
38. *R. A. Fiato* (Union Carbide Corp.): U. S. Patent 4, 233, 446 (1980); C. A. **94**, 83601m (1981).
39. *G. N. Butter* (Commercial Solvents Corp.): U. S. Patent 3, 285, 948 (1966); C. A. **66**, 65072g (1967).
40. *B. R. Gane, D. G. Stewart* (British Petroleum Comp.): Brit. Patent 2, 036, 739 (1979); C. A. **94**, 102819g (1981). *M. T. Barlow* (British Petroleum Comp.): Eur. Patent Appl. 29723 (1981); C. A. **95**, 114802e (1981).
41. *G. Doyle* (Exxon Research and Engineering Comp.): Eur. Patent Appl. 30434 (1981); C. A. **96**, 6151d (1982).
42. *W. R. Pretzer, T. P. Kobylinski, J. E. Bozik* (Gulf Research and Development Comp.): U. S. Patent 4, 133, 966 (1979); C. A. **90**, 120998m (1979); U. S. Patent 4, 239, 924 (1980); C. A. **94**, 174313k (1981).
43. *J. Gauthier-Lafaye, R. Perron* (Rhône-Poulenc Industries): Eur. Patent Appl. 22038 (1981); C. A. **94**, 174316p (1981).
44. *R. A. Fiato* (Union Carbide Corp.): Eur. Patent Appl. 29086 (1981), U. S. Patent 4, 253, 987 (1981); C. A. **94**, 83601m (1981).
45. *M. Hidai, M. Orisaku, M. Ue, Y. Uchida, K. Yasufuku, H. Yamazaki*: Chem. Lett. **143** (1981).
46. *G. Doyle*: J. Mol. Catal. **13**, 237 (1981); *G. Doyle* (Exxon Research and Engineering Comp.): Eur. Patent Appl. 27000 (1981); C. A. **95**, 114784a (1981).
47. *J. Korff, M. Fremery, J. Zimmermann* (Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG): Ger. Offen. **2**, 913, 677 (1980); C. A. **94**, 102834h (1981).
48. *P. D. Taylor* (Celanese Corp.): U. S. Patent 4, 111, 837 (1978), U. S. Patent 4, 150, 246 (1979); C. A. **90**, 103398y (1979).
49. *C. M. Bartish* (Air Products and Chemicals, Inc.): U. S. Patent 4, 171, 461 (1979); C. A. **91**, 210886y (1979).
50. *W. J. Ball, D. G. Stewart* (British Petroleum Comp.): Brit. Patent 2, 053, 915 (1981); C. A. **95**, 80128x (1981).
51. Rheinpreussen Aktiengesellschaft für Bergbau und Chemie: Brit. Patent 7, 337, 92 (1955); C. A. **50**, 3740h (1956).
52. *R. T. Clark* (Celanese Corp.): U. S. Patent 3, 972, 952 (1976); C. A. **85**, 159407q (1976).
53. *B. R. Gane* (British Petroleum Comp.): Eur. Patent Appl. 1936 (1979); C. A. **91**, 210893y (1979).
54. *B. R. Gane, D. G. Stewart* (British Petroleum Comp.): Eur. Patent Appl. 1937 (1979); C. A. **91**, 210881t (1979).
55. *Y. Takahashi, N. Tomita, N. Yoneda, A. Suzuki*: Chem. Lett. 997 (1975).
56. *K. H. Ziesecke*: Brennst. Chem. **33**, 385 (1952).
57. *W. F. Gresham* (E. I. Du Pont de Nemours and Comp.): U. S. Patent 2, 623, 906 (1952); C. A. **47**, 2199b (1953).
58. *D. Forster*: Adv. Organomet. Chem. **17**, 255 (1979).
59. *O. Hecht, H. Kröper*: Präparative Organische Chemie I (Naturforschung und Medizin in Deutschland — FIAT Rev. German Sci. — 1939 — 46, v. 36 Pt I) p. p. 136 (1948); C. A. **44**, 3871a (1950).
60. *A. I. M. Keulemans, A. Kwantes, Th. van Bavel*: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **67**, 298 (1948).
61. *G. R. Burns*: J. Am. Chem. Soc. **77**, 6615 (1955).
62. *M. Röper, H. Strutz, W. Keim*: J. Organomet. Chem. **219**, C5 (1981).
63. *M. Röper, H. Loevenich*, in preparation.
64. *T. Mizoroki, M. Nakayama*: Bull. Chem. Soc. Jpn. **41**, 1628 (1968).
65. *F. Ungvary, L. Marko*: J. Organomet. Chem. **193**, 379 (1980).
66. *J. P. Collman, W. R. Roper*: Adv. Organomet. Chem. **7**, 54 (1968).
67. *R. G. Pearson, P. E. Figdore*: J. Am. Chem. Soc. **102**, 1541 (1980).
68. *J. F. Roth, J. H. Craddock, A. Hershman, F. E. Paulik*: Chem. Technol. 600 (1971).
69. *J. P. Collman, M. R. MacLauray*: J. Am. Chem. Soc. **96**, 3019 (1974).

70. *L. Vallarino*: J. Chem. Soc. 2287 (1957).
71. *D. Forster*: J. Am. Chem. Soc. 97, 951 (1975).
72. *I. C. Douek, G. Wilkinson*: J. Chem. Soc. (A) 2604 (1969).
73. *R. F. Heck, D. S. Breslow*: J. Am. Chem. Soc. 84, 2499 (1962).
74. *G. Yagupsky, C. K. Brown, G. Wilkinson*: J. Chem. Soc. (A) 1392 (1970).
75. *W. Hieber, H. Duchatsch*: Chem. Ber. 98, 2933 (1965).
76. *B. E. Mann, C. Masters, B. L. Shaw*: J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 2195 (1971).
77. *M. Schrod, G. Luft*: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 20, 649 (1981).
78. *I. Wender, R. Levine, M. Orchin*: J. Am. Chem. Soc. 72, 4375 (1950); *I. Wender, M. Orchin, H. H. Storch*: J. Am. Chem. Soc. 72, 4842 (1950).
79. *L. Marko*: Proc. Chem. Soc. 67 (1962).
80. *C. L. Aldrige, H. B. Jonassen*: J. Am. Chem. Soc. 85, 886 (1963).
81. *W. Strohmeier, L. Weigelt*: J. Organomet. Chem. 145, 189 (1978).
82. *R. A. Sanchez-Delgado, A. Andriollo, O. L. De Ochoa, T. Suarez, N. Valencia*: J. Organomet. Chem. 209, 77 (1981).
83. *T. V. Ashworth, E. Singleton*: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 705 (1976).
84. *P. J. Brothers*: Heterolytic Activation of Hydrogen by Transition Metal Complexes (Progress in Inorganic Chemistry v. 28, ed. Lippard), pp. 1-61. J. Wiley (1981).
85. *M. J. Chen, H. M. Feder*: Lecture held on 'Eighth Conference on Catalysis in Organic Syntheses', New Orleans, June 2-4, 1980.
86. *G. Braca, G. Sbrana, G. Valentini, G. Andrich, G. Gregorio*: J. Am. Chem. Soc. 100, 6238 (1978).
87. *H. Dumas, J. Levisalles, H. Rudler*: J. Organomet. Chem. 177, 239 (1979).
88. *M. Fremery, M. Elstner, J. Zimmermann* (Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff A. G.): Ger. Offen. 2, 726, 978 (1979); C. A. 90, 86734k (1979).
89. *G. Braca, G. Sbrana, G. Valentini, G. Andrich, G. Gregorio*: Carbonylation and Homologation of Methanol, Methyl Ethers and Esters in the Presence of Ruthenium Catalysts (Fundamental Research in Homogeneous Catalysis v. 3, ed. M. Tsutsui), pp. 221-238. Plenum Press (1979).
90. *G. Braca, L. Paladini, G. Sbrana, G. Valentini, G. Andrich, G. Gregorio*: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 20, 115 (1981).

К ГЛАВЕ V

1. *Фальбе Ю. (а)*. Синтезы на основе окиси углерод/Перев. с нем. под ред. П. С. Имянитова. Л.: Химия, 1971. 215 с. (b) New Synthesis with Carbon Monoxide. Springer-Verlag (1980).
2. *C. W. Bird*: Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis, Chapt. 7 and 8. Academic Press (1967).
3. *M. Ryang*: 'Organic Synthesis via Metal Carbonyls', Organomet. Chem. Rev., Section A, 5, 67 (1970); Organic Synthesis via Metal Carbonyls, V. 1 and 2, (eds. I. Wender and P. Pino), Wiley (1968 and 1977).
4. *P. C. Ford, C. Ungermaun, V. Landis, S. A. Moya, R. C. Rinker, R. M. Laine*: Adv. Chem. Series, 173, 81 (1979) and references therein.
5. *D. T. Thompson, R. Whyman*: in Transition Metals in Homogeneous Catalysis (ed. G. N. Schrauzer), M. Dekker (1971).
6. *R. F. Heck*: Organotransition Metal Chemistry, A Mechanistic Approach, Chapt. 9. Academic Press (1974).
7. *L. Marko*: in Aspects of Homogeneous Catalysis V. 2 (ed. R. Ugo), Chapt. 1. Reidel (1974).
8. *P. Pino, F. Piacenti, M. Bianchi*: in Organic Synthesis via Metal Carbonyls, V. 2, (eds. I. Wender and P. Pino) p. 43. Wiley (1977).
9. *R. L. Pruett*: Advances Organomet. Chem. 17, 1 (1979).
10. *J. Falbe*: J. Organomet. Chem. 94, 213 (1975).
11. *F. E. Paulik*: Catal. Rev. 6, 49 (1972).
12. *M. Orchin, W. Rupilius*: Catal. Rev. 6, 85 (1972).
13. *H. Lemke*: Industrie Chimique 52, 169 (1965).
14. *P. J. Davidson, R. R. Hignett, D. T. Thompson*: 'Homogeneous catalysis involving carbon monoxide', in Catalysis 1, Chapt. 10 (1977).

15. *H. Koch, W. Gilfert*: Brannstoff. Chem. 36, 321 (1955).
16. *D. M. Fenton, K. L. Oliver, J. Biale*: The Oxidative Carbonylation of Ethylene to Acrylic Acid (Symposium on catalytic oxidation of hydrocarbons—Division of Petroleum Chemistry and Division of Colloid and Surface Chemistry and Physical Chemistry Am. Chem. Soc. Meeting, New York, September 7-12), p. 677, (1969).
17. *D. M. Fenton, K. L. Olivier*: Chem. Tech. 220 (1972).
18. *D. M. Fenton, P. J. Steinwand*: J. Org. Chem. 37, 2034 (1972).
19. *D. M. Fenton, P. J. Steinwand*: J. Org. Chem. 39, 701 (1974).
20. *F. Rivetti, U. Romano*: J. Organomet. Chem. 174, 221 (1979).
21. *F. Rivetti, U. Romano*: Chimica e Industria (Milan) 62, 7 (1980) and references therein.
22. *E. D. Dobrzynski, R. J. Angelici*: Inorg. Chem. 14, 59 (1975).
23. *F. Rivetti, U. Romano*: J. Organomet. Chem. 154, 323 (1978).
24. *K. L. Olivier, D. M. Fenton, J. Biale*: Hydrocarb. Process. 51, 95 (1972).
25. *U. Romano, R. Tessei, M. Massi Mauri, P. Rebora*: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. and Dev. 19, 396 (1980).

К ГЛАВЕ VI

1. *M. E. Volpin*: Pure Appl. Chem. 30, 607 (1972).
2. *M. E. Volpin, I. S. Kolomnikov*: Pure Appl. Chem. 33, 567 (1973).
3. *M. E. Volpin, I. S. Kolomnikov*: Organomet. React. 5, 313 (1975).
4. *C.-P. Chen*: Hua Hsueh Tung Pao, 1975, (4), 226.
5. *A. Yamamoto, T. Ito, T. Yamamoto, A. Miyashita, S. Komiya, T. Ikariya*: Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai Kenkyu Hokoku 27, 55, 1975 (Pub. 1976).
6. *T. Ito, A. Yamamoto*: Yukigosei Kagaku Kyokai Shi 34, 308 (1976).
7. *P. Sobota*: Wiadomosci Chemiczne 31, 101 (1977).
8. *И. С. Коломников, М. К. Григорян*: Усп. химии 47, 603 (1978).
9. *M. E. Volpin*: Z. Chem. 12, 361 (1972).
10. *M. Kobayashi, S. Inoue*: Kagaku (Kyoto) 28, 942 (1973).
11. *S. Inoue*: Kagaku (Kyoto) Zokan 63, 29 (1974).
12. *S. Inoue*: Chem. Econ. Eng. Rev. 7, 31 (1975).
13. *T. Osa*: Sekiyu Gakkai Shi 18, 962 (1975).
14. *T. Saegusa, T. Tsuda*: Kagaku Kogyo 26, 562 (1975).
15. *S. Tsutsumi*: Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi 34, 341 (1976).
16. *R. Oda*: Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi 34, 300 (1976).
17. *Y. Inoue, H. Hashimoto*: Shokubai 21, 151 (1979).
18. *R. Eiseberg, D. E. Hendriksen*: Adv. Catal. 28, 79 (1979).
19. *M. Aresta, C. F. Nobile, V. G. Albano, E. Forni, M. Manassero*: J. C. S. Chem. Comm. 1975, 636.
20. *G. Fachinetti, C. Floriani, P. F. Zanazzi*: J. Am. Chem. Soc. 100, 7405 (1978).
21. *G. S. Bristow, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert*: J. C. S. Chem. Comm. 1981 (21), 1145.
22. *И. С. Коломников, Г. Степовска, С. Тырлик, М. Е. Вольпин*: Журн. общ. химии 42, 1652 (1972).
23. Те же: Журн. общ. химии 44, 1743 (1974).
24. *A. Miyashita, A. Yamamoto*: J. Organomet. Chem. 49, C57 (1973).
25. *T. Ikariya, A. Yamamoto*: J. Organomet. Chem. 72, 145 (1974).
26. *A. Miyashita, A. Yamamoto*: J. Organomet. Chem. 113, 187 (1976).
27. *R. J. De Pasquale, C. Tamborski*: J. Org. Chem. 34, 1737 (1969).
28. *J. F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit, J. Villieras*: J. Organomet. Chem. 54, C53 (1973).
29. *J. F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit, J. Villieras*: J. Organomet. Chem. 77, 281 (1974).
30. *G. Cahiez, J. F. Normant, D. Bernard*: J. Organomet. Chem. 94, 463 (1975).
31. *T. Tsuda, K. Ueda, T. Saegusa*: J. C. S. Chem. Comm. 1974, 380.
32. *T. Tsuda, Y. Chujo, T. Saegusa*: J. C. S. Chem. Comm. 1975, 963.
33. *T. Tsuda, Y. Chujo, T. Saegusa*: J. Am. Chem. Soc. 100, 630 (1978).
34. *H. Westmijze, H. Kleijn, H. J. T. Bos, P. Vermeer*: J. Organomet. Chem. 199, 293 (1980).

35. S. Inoue, Y. Yokoo: *J. Organomet. Chem.* **39**, 11 (1972).
36. I. S. Kolomnikov, T. S. Lobeeva, V. V. Gorbachevskaya, G. G. Aleksandrov, Y. T. Struchkov, M. E. Volpin: *J. C. S. Chem. Comm.* 1971, 972.
37. G. G. Aleksandrov, Ю. Т. Стручков: *Журн. структ. химии* **12**, 667 (1971).
38. И. С. Коломников, Т. С. Лобеева, М. Е. Вольпин: *Журн. общ. химии* **42** (10), 2232 (1972).
39. E. Klei, J. H. Telgen, J. H. Teuben: *J. Organomet. Chem.* **209**, 297 (1981).
40. U. Zucchini, E. Albizzati, U. Giannini: *J. Organomet. Chem.* **26**, 357 (1971).
41. G. A. Razuvaev, L. I. Vyshinskaya, G. A. Vasil'eva, A. V. Malysheva, V. P. Mar'in: *Inorg. Chim. Acta* **44**, 1285 (1980).
42. F. Sato, S. Lijima, M. Sato: *J. C. S. Chem. Comm.* 1981, 180.
43. L. E. Manzer: *J. Organomet. Chem.* **135**, C6 (1977).
44. K. Maruyama, T. Ito, A. Yamamoto: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**(3), 849 (1979).
45. T. Ikariya, A. Yamamoto: *J. Organomet. Chem.* **118**, 65 (1976).
46. S. D. Ittel, C. A. Tolman, A. D. English, J. P. Jesson: *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7577 (1978).
47. T. Yamamoto, A. Yamamoto: *Chem. Lett.* 1978 (6), 615.
48. P. W. Jolly, S. Stobbe, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger, J. C. Sekutowski, Y.-H. Tsay: *Angew. Chem.* **90**, 144 (1978).
49. T. Tsuda, Y. Chujo, T. Saegusa: *Synth. Commun.* **9**(5), 427 (1979).
50. T. Saegusa, T. Tsuda, Y. Nakajo: *Japan. Kokai* 80 15, 440 (1980); *C. A.* **93**, 204441z.
51. I. S. Kolomnikov, A. O. Gusev, T. S. Belopotanova, M. K. Grigoryan, T. V. Lysyak, Y. T. Struchkov, M. E. Volpin: *J. Organomet. Chem.* **69**, C10 (1974).
52. P. Albano, M. Aresta, M. Manassero: *Inorg. Chem.* **19**, 1069 (1980).
53. T. Herskovitz: *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2391 (1977).
54. A. D. English, T. Herskovitz: *J. A. Chem. Soc.* **99**, 1648 (1977).
55. R. Santì, M. Marchi: *J. Organomet. Chem.* **182**, 117 (1979).
56. T. Ito, Y. Kindaichi, Y. Takami: *Chem. and Ind.* 19.1.1980, 83.
57. T. Hung, P. W. Jolly, G. Wilke: *J. Organomet. Chem.* **190**, C5 (1980).
58. B. Béguin, R. P. A. Sneeden: *J. Organomet. Chem.* **208**, C18 (1981).
59. G. Fachinetti, C. Floriani, A. Roselli, S. Pucci: *J. C. S. Chem. Comm.* 1978 (6), 269.
60. P. Etievant, G. Tainturier, B. Gautheron: *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences et des Lettres de Paris* **283**(5), 233 (1976).
61. D. J. Darensbourg, A. Rokicki, M. Y. Darensbourg: *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 3223 (1981).
62. M. G. Bradley, D. A. Roberts, G. L. Geoffroy: *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 379 (1981).
63. D. A. Roberts, G. L. Geoffroy, M. G. Bradley: *J. Organomet. Chem.* **198**, C75 (1980).
64. V. D. Bianco, S. Doronzo, M. Rossi: *J. Organomet. Chem.* **35**, 337 (1972).
65. V. D. Bianco, S. Doronzo, N. Gallo: *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **16**(2), 97 (1980).
66. A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai, T. Kuse: *J. C. S. Chem. Comm.* 1968, 981.
67. L. S. Pu, A. Yamamoto, S. Ikeda: *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3896 (1968).
68. A. Yamamoto, S. Kitazume, L. S. Pu, S. Ikeda: *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 371 (1971).
69. И. С. Коломников, Т. С. Лобеева, М. Е. Вольпин: *Изв. АН СССР, сер. хим.* 1970, 2650.
70. V. D. Bianco, S. Doronzo, N. Gallo: *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **17**, 75 (1981).
71. S. Komiya, A. Yamamoto: *J. Organomet. Chem.* **46**, C58 (1972).
72. S. Komiya, A. Yamamoto: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 784 (1976).
73. I. S. Kolomnikov, A. I. Gusev, G. G. Aleksandrov, T. S. Lobeeva, Y. T. Struchkov, M. E. Volpin: *J. Organomet. Chem.* **59**, 349 (1973).
74. И. С. Коломников, Т. С. Белопотова, М. Е. Вольпин: *Журн. общ. химии* **45**, 1993 (1975).
75. А. И. Гусев, Г. Г. Александров, Ю. Т. Стручков: *Журн. структ. химии* **14**(4), 685 (1973).
76. T. Yoshida, D. L. Thorn, T. Okano, J. A. Ibers, S. Otsuka: *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4212 (1979).
77. S. F. Hossain, K. M. Nicholas, C. L. Teas, R. E. Davis: *J. C. S. Chem. Comm.* 1981, 268.
78. A. Inmirzi, A. Musco: *Inorg. Chim. Acta* **22**(2), L35 (1977).
79. D. R. Armstrong, R. Fortune, P. G. Perkins: *J. Catal.* **41**(1), 51 (1976).
80. T. Tsuda, T. Saegusa: *Inorg. Chem.* **11**, 2561 (1972).
81. T. Tsuda, S.-I. Sanada, K. Ueda, T. Saegusa: *Inorg. Chem.* **15**, 2329 (1980).
82. T. Yamamoto, M. Kubota, A. Yamamoto: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53**, 680 (1980).
83. M. E. Riepe, J. H. Wang: *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4229 (1967).
84. M. F. Riepe, J. H. Wang: *J. Biological Chem.* **243**, 2779 (1968).
85. M. Hidai, T. Hikita, Y. Uchida: *Chem. Lett.* 1972, 521.
86. Н. А. Овчинникова, М. А. Глушкова, Ю. А. Баслаев: *Журн. коорд. химии* **5**(3), 385 (1979).
87. M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, W. W. Reichert: *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1727 (1978).
88. M. H. Chisholm, M. Extine: *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5625 (1975).
89. M. H. Chisholm, W. W. Reichert, F. A. Cotton, C. A. Murillo: *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1652 (1977).
90. A. J. Goodsel, G. Blyholder: *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6725 (1972).
91. E. Chaffee, T. P. Dasgupta, G. M. Harris: *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4169 (1973).
92. T. V. Ashworth, E. Singleton: *J. C. S. Chem. Comm.* 1976, 204.
93. B. R. Flynn, L. Vaska: *J. C. S. Chem. Comm.* 1974, 703.
94. B. R. Flynn, L. Vaska: *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5081 (1973).
95. P. J. Hayward, D. M. Blake, G. Wilkinson, C. J. Nyman: *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 58 (1970).
96. Е. Г. Боевславский, А. А. Шкляев, Н. Г. Максимов, Э. М. Аландинова, И. С. Коломников, В. Ф. Анцфиренко: *Изв. АН СССР, сер. хим.* 1980, 1231.
97. Те же: *Докл. АН СССР* **251**, 904 (1980).
98. J. Vlčková, J. Bartoň: *J. C. S. Chem. Comm.* 1973, 306.
99. J. G. Noltes: *Recueil. Trav. Chim. Pays-Bas* **84**, 126 (1965).
100. M. H. Chisholm, M. W. Extine: *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 728 (1977).
101. M. H. Chisholm, M. W. Extine: *J. C. S. Chem. Comm.* 1973, 468.
102. M. H. Chisholm, M. W. Extine: *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 792 (1977).
103. G. Chandra, A. D. Jenkins, M. F. Lappert, R. C. Srivastava: *J. Chem. Soc. (A)*, 1970, 2550.
104. R. Choukroun, D. Gervais: *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **8**(2), 137 (1978).
105. R. A. Andersen: *Inorg. Chem.* **18**, 2928 (1979).
106. J. N. Armor: *Inorg. Chem.* **17**(2), 213-8 (1978).
107. P. Sobota, B. Jezowska-Trzebiatowska, Z. Janas: *J. Organomet. Chem.* **118**, 253 (1976).
108. M. H. Chisholm, M. Extine: *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1623 (1975).
109. M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, D. C. Rideout: *Inorg. Chem.* **17**(12), 3536 (1978).
110. M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, D. C. Rideout: *U. S. NTIS, AD Rep.* 1978, AD-A053491.
111. M. H. Chisholm, W. W. Reichert: *Inorg. Chem.* **17**(3), 767 (1978).
112. M. H. Chisholm, M. Extine: *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6214 (1974).
113. M. H. Chisholm, M. Extine, F. A. Cotton, B. R. Stults: *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4683 (1976).
114. G. La Monica, S. Cenini, F. Porta, M. Pizzotti: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1976, 1777.
115. T. V. Ashworth, M. Nolte, E. Singleton: *J. Organomet. Chem.* **121**, C57 (1976).
116. F. Ozawa, T. Ito, A. Yamamoto: *Chem. Lett.* 1979, (7), 735.
117. Е. Н. Сальникова, А. П. Хрущ, М. Л. Худекель, А. Е. Шилов: *Кинетика и катализ* **21**(1), 278 (1980).
118. А. Е. Шилов: Там же, с. 26.
119. В. Д. Кузнецов, Ф. С. Шуб, Т. В. Бельшева, М. И. Темкин: *Теор. основы хим. технол.* **11**(6), 866 (1977).
120. F. Marschner, E. Supp, G. Rockrandt, U. S. Patent 4, 087, 499 (1978); *C. A.* **89**, 75249j.

121. R. S. Sapienza, L. D. Spaulding, J. R. Lynch, M. J. Sansone: Report, 1978, BNL-24428, CONF-780902-3.
122. T. Kunugi: Sekiyu Gakkai Shi 18 (1), 929 (1975).
123. И. Г. Попов, Ю. В. Лендер, В. Г. Вислогузова: Хим. пром. № 11, 813 (1976); С. А. 86, 80103g.
124. М. Г. Розенфельд, М. Т. Русов, С. К. Саченко, Ю. Е. Синяк: Косм. биол. и авиакосм. мед. 8 (2), 24 (1974); С. А. 80, 145316u.
125. Те же: Косм. биол. и авиакосм. мед. 8 (1), 47 (1974); С. А. 80, 132730z.
126. H. Inaba: Japan. Kokai 80, 20, 757 (1980); С. А. 93, 45957d.
127. K. R. Williams: Hydrocarb. Proc. Juli 1973, 62.
128. Y. Ogino, M. Tani: Nippon Kagaku Kaishi (11), 1878 (1975).
129. Ю. Б. Каган, А. Я. Розовский, А. Н. Башкиров, Е. В. Сливинский, Г. И. Лин, С. М. Локтев, Л. Г. Либеров: Труды 3-го Международного симпозиума по гетерогенному катализу 1975 г., с. 282 (1978); С. А. 90, 38335j.
130. Ю. Б. Каган, Г. И. Лин, А. Я. Розовский, С. М. Локтев, Е. В. Сливинский, А. Н. Башкиров, И. И. Наумов, И. К. Хлуденев, С. Кудинов, Ю. И. Головкин: Кинетика и катализ 17 (2), 440 (1976).
131. А. Я. Розовский, Ю. Б. Каган, Г. И. Лин, Е. В. Сливинский, С. М. Локтев, Л. Г. Либеров, А. Н. Башкиров: Кинетика и катализ 17 (5), 1314 (1976).
132. Ю. Б. Каган, Л. Г. Либеров, Е. В. Сливинский, С. М. Локтев, Г. И. Лин, А. Я. Розовский, А. Н. Башкиров: Докл. АН СССР 221 (5), 1093 (1975).
133. Ю. Б. Каган, Л. Г. Либеров, Е. В. Сливинский, С. М. Локтев, Г. И. Лин, А. Я. Розовский, А. Н. Башкиров: Кинетика и катализ 16 (3), 809 (1975).
134. Kyowa Chemicals Industries Co.: Japan. Kokai 158 959 (1943); С. А. 43, 7036c.
135. W. Kuszka, J. Cichowski, J. Hensel, R. Pawlowski, S. Wloczyk: Pol. Patent 89, 925 (1977); С. А. 90, 137248q.
136. А. Я. Розовский, Г. И. Лин, С. М. Локтев, Ю. Б. Каган, А. Н. Башкиров: Кинетика и катализ 17 (4), 1071 (1976).
137. М. Г. Розенфельд, М. Т. Русов: Кинетика и катализ 13 (9), 59 (1972); С. А. 77, 163945r.
138. А. Л. Лapidус, С. Д. Пирожков, А. А. Корякин: Изв. АН СССР, сер. хим. 12, 2769 (1979).
139. Kyowa Chemical Enterprises Co.: Japan. Kokai 154 318 (1942); С. А. 44, 1525i.
140. Kyowa Chemical Industries Co.: Japan. Kokai 162 927 (1944); С. А. 41, 5142d.
141. R. Bardet, M. Perrin, M. Primet, Y. Trambouze: J. Chem. Phys. Chim. Biol. 75 (11-12), 1079 (1978).
142. R. Bardet, Y. Trambouze: Compt. Rend. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C 288 (3), 101 (1979).
143. H. H. Dobashi: U. S. Patent 4, 065, 484 (1977); С. А. 88, 89080p.
144. J. Barcicki, W. Grzegorzczak, T. Borowiecki, A. Denis, D. Nazimek, A. Machacki: Przem. Chem. 58 (8), 419 (1979); С. А. 92, 79193w.
145. R. Bardet, Y. Trambouze: Compt. Rend. Hebd. Acad. Sci., Ser. C 290 (9), 153 (1980).
146. J. L. Falconer, A. E. Zagli: J. Catal. 62 (2), 280 (1980).
147. T. Inui, M. Funabiki, M. Suehiro, T. Sezume: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 75 (4), 787 (1979).
148. M. D. Lee, R. C. Su: Пана Hsueh, 1978 (3), 93; С. А. 92, 61368x.
149. В. А. Наумов, Л. И. Гаврилов: Кинетика и катализ 20 (6), 1581 (1979).
150. D. K. Fleming, S. S. Randhava, E. H. Samra: U. S. Patent 3, 787, 468 (1974).
151. P. J. Lunde, F. L. Kester: Ind. Eng. Chem. Process Res. Develop. 13 (1), 27 (1974).
152. Е. Н. Синотова, М. В. Корсаков, В. М. Шишкунов: Радиохимия 22 (3), 466 (1980).
153. N. M. Gupta, V. S. Kamble, R. M. Iser: Proc. Symp. Sci. Catal. Appl. Ind. 1979, 138; С. А. 92, 93646c.
154. B. J. Gliddon, C. P. Haigh, R. C. Hotchkiss, R. A. Roberts: Gas Chem. Nucl. React. Large Ind. Plant, Proc. Conf. 1980, 262; С. А. 93, 211928s.
155. В. М. Грязнов, Ю. М. Серов, С. Г. Гульянова, М. В. Палишкин: Изв. вузов. Хим. технол. 23 (5), 593 (1980); С. А. 93, 81100c.
156. J. R. Lynch, L. D. Spaulding, R. S. Sapienza: Report, 1978, BNL-24177, Coni-780902-1; С. А. 90, 167681i.
157. W. E. Wallace, A. Elattar, T. Takeshita, V. Coon, C. A. Bechman, R. S. Craig: Proc. - Int. Conf. Electron. Struct. Actinides, 2nd., 1976 (Pub. 1977), 357; С. А. 87, 91275d.
158. T. Inui, M. Funabiki, Y. Takegami: Reakt. Kinet. Catal. Lett. 12 (3), 287 (1979); С. А. 92, 149628t.
159. F. Solymosi, A. Erdohelyi: J. Mol. Catal. 8 (4), 471 (1980).
160. F. L. Kester: Am. Chem. Soc. Division Fuel Chem., Preprints 19 (1), 146 (1974).
161. Y. Inoue, H. Izumida, Y. Susaki, H. Hashimoto: Chem. Lett. 1976 (8), 863.
162. H. Hashimoto, Y. Inoue: Japan. Kokai 76 138, 614 (1976); С. А. 87, 67853v.
163. K. Kudo, N. Sugita, Y. Takezaki: Nippon Kagaku Kaishi, 1977, 302.
164. T. H. Coffield: U. S. Patent 3, 493, 610 (1970); С. А. 72, 78428b.
165. B. Jezowska-Grzebiatowska, P. Sobota: J. Organomet. Chem. 80, C27 (1974).
166. И. С. Коломников, Т. С. Лобеева, М. Е. Вольпин: Изв. АН СССР, сер. хим. 1972, 2329.
167. Y. Inoue, Y. Sasaki, H. Hashimoto: J. C. S. Chem. Comm. 1975, 718.
168. S. Hashimoto, Y. Inoue: Japan. Kokai 78 07, 612 (1978); С. А. 88, 152051x.
169. G. O. Evans, C. J. Newell: Inorg. Chim. Acta 31, L387 (1978).
170. P. Haynes, L. H. Slaugh, J. F. Kohnle: Tetrahedron Lett. 1970, 365.
171. K. Kudo, H. Phala, N. Sugita, Y. Takezaki: Chem. Lett. 1977, 1495.
172. Y. Kiso, K. Saeki: Japan. Kokai 77 36, 617 (1977); С. А. 87, 84562s.
173. H. Koinuma, H. Kato, H. Hirai: Chem. Lett. 1977, 517.
174. H. Koinuma, H. Hirai, H. Kato: Japan. Kokai 78 116, 313 (1978); С. А. 90, 121573i.
175. Y. Inoue, Y. Itoh, H. Hashimoto: Chem. Lett. 1977 (8), 855.
176. Y. Inoue, Y. Itoh, H. Hashimoto: Chem. Lett. 1978, 633.
177. Y. Inoue, Y. Iton, H. Kazama, H. Hashimoto: Bull. Chem. Soc. Jpn. 53 (11), 3329 (1980).
178. P. Albano, M. Aresta: J. Organomet. Chem. 190, 243 (1980).
179. А. Л. Лapidус, С. Д. Пирожков, А. А. Корякин: Изв. АН СССР, сер. хим. 1978, 2513.
180. S. Besecke, G. Schröder: Ger. Offen. DE 2, 948, 888 A1 (1981).
181. A. Döhning, P. W. Jolly: Tetrahedron Lett. 1980, 3021.
182. Y. Inoue, Y. Sasaki, H. Hashimoto: Bull. Chem. Soc. Jpn. 51 (8), 2375 (1978).
183. Y. Sasaki, Y. Inoue, H. Hashimoto: J. C. S. Chem. Comm. 1976, 605.
184. A. Musco, C. Perego, V. Tarliari: Inorg. Chim. Acta 28 (2), L147 (1978).
185. A. Musco, R. Santi, G. P. Chiusoli: Ger. Offen. 2, 838, 610 (1979).
186. A. Musco: J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1980 (3), 693.
187. T. Ito, Y. Kindaichi, Y. Takami: Nippon Kagaku Kaishi, 1979 (9), 1276.
188. G. P. Chiusoli: Pure Appl. Chem. 52, 635 (1980).
189. S. Stobbe: Thesis (Ruhruiversität Bochum, 1979).
190. Y. Inoue, S. Sekiya, Y. Sasaki, H. Hashimoto: Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi 36 (4), 328 (1978).
191. S. Ikeda: Japan. Kokai 76 38, 386 (1976); С. А. 85, 47317d.
192. Y. Inoue, T. Hibi, M. Satake, H. Hashimoto: J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1979 (22), 982.
193. Б. Л. Воробьев, В. И. Скоп, А. Л. Шаниро: Реакционная способность органических соединений (Тарту) 14, вып. 4 (52), 460 (1977).
194. Там же, с. 469.
195. C. H. McMullen, J. R. Nelson, B. C. Ream, J. A. Sims Jr.: Ger. Offen. 2, 855, 232 (1979); С. А. 91, 140363z.
196. H. R. Meyer: Brit. Patent 1, 147, 540 (1969); С. А. 71, 49320j.
197. C. Neri, G. Cipriani: Ger. Offen. 2, 611, 087 (1976); С. А. 86, 29791v.
198. Y. Fujita, T. Morimura, T. Nakano: Japan. Kokai 72 01, 625 (1972); С. А. 76, 85406d.
199. Montecatini: Brit. Patent 760, 966 (1956); С. А. 51, 11380a.
200. Т. А. Долгопятова: Нефтеперераб. и нефтехимия 1978 (4), с. 33; С. А. 89, 42314y.
201. S. Fumasoni, F. Pochetti: Rass. Chim. 27 (1), 23 (1975); С. А. 83, 113625q.

202. Y. Fujita, T. Morimoto, T. Nakano: Japan. Kokai 72 36, 738 (1972); C. A. 77, 139417z.
203. W. C. Mills: U. S. Patent 2, 907, 171 (1959); C. A. 54, 3205f.
204. M. C. Annesini, S. Fumasoni, F. Pochetti: Chim. Ind. (Milan) 62 (4), 303 (1980).
205. G. Schnuchel, L. Bruns, O. Juebermann: Ger. Offen. 1, 543, 555 (1975); C. A. 83, 97259r.
206. Erdölchemie GmbH: Fr. Patent 1, 543, 832 (1968); C. A. 72, 12085f.
207. W. W. Prichard: U. S. Patent 2, 511, 942 (1950); C. A. 44, 8947b.
208. И. С. Любовский, А. Л. Шануро, С. З. Левин: А. с. СССР 270715 (1970); C. A. 73, 98381e.
209. J. D. Malkemus: U. S. Patent 2, 766, 258 (1956); C. A. 51, 11380b.
210. Y. Fujita, T. Morimoto, T. Nakano: Japan. Kokai 72 26, 786 (1972); C. A. 77, 139451f.
211. Y. Fujita, T. Morimoto, T. Nakanoichi: Japan. Kokai 73 22, 702 (1973); C. A. 79, 146007k.
212. A. Kumura, J. Harada, Y. Takeshita, K. Watanabe: Japan. Kokai 76 80, 856 (1976); C. A. 85, 143782x.
213. N. Takeda, S. Inoue: Bull. Chem. Soc. Jpn. 51 (12), 3564 (1978).
214. J. Harada, A. Kimura, S. Tagami, K. Watanabe: Japan. Kokai 76 19, 722 (1976); C. A. 85, 32452v.
215. J. Harada, A. Kimura, Y. Takeshita, K. Watanabe, H. Sugahara: Japan. Kokai 76 141, 871 (1976); C. A. 87, 38863l.
216. H. Matsuda, A. Ninagawa, R. Nomura, T. Tsuchida: Chem. Lett. 1979 (5), 573.
217. H. Matsuda, A. Ninagawa, R. Nomura: Chem. Lett. 1979 (10), 1261.
218. R. Nomura, A. Ninagawa, H. Matsuda: J. Org. Chem. 45, 3735 (1980).
219. F. Ota, T. Tobita, K. Ishikawa: Japan. Kokai 76 13, 720 (1976); C. A. 85, 5208p.
220. F. Ota, S. Tobita: Japan. Kokai 73 27, 314 (1973); C. A. 79, 136527r.
221. F. Ota, T. Tobita: Japan. Kokai 72 31, 981 (1972); C. A. 78, 29257k.
222. K. Shimomura, S. Yata, M. Gogo, C. Tsuno: Japan. Kokai 70 38, 534 (1970); C. A. 74, 87433t.
223. T. Tsuda, Y. Chujo, T. Saegusa: J. C. S. Chem. Comm. 1976, 415.
224. T. Tsuda, Y. Chujo, T. Saegusa: J. Am. Chem. Soc. 102, 431 (1980).
225. R. J. De Pasquale: J. C. S. Chem. Comm. 1973, 157.
226. J. E. Bäckvall, O. Karlsson, S. O. Ljunggren: Tetrahedron Lett. 1980 (21), 4985.
227. Y. Fujita, T. Morimoto: Japan. Kokai 72 15, 951 (1972); C. A. 77, 33923w.
228. M. Ratzenhofer, H. Kisch: Angew. Chem. 92, 303 (1980).
229. T. Toda: Chem. Lett. 1977, 957.
230. T. Toda: Japan. Kokai 76 54, 553 (1976); C. A. 86, 5439k.
231. T. Asano, N. Saito, S. Ito, K. Halakeda, T. Toda: Chem. Lett. 1978 (3), 311.
232. Y. Yoshida, S. Inoue: Chem. Lett. 1978 (2), 139.
233. Y. Yoshida, S. Inoue: J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1979 (12), 3146.
234. S. Inoue, Y. Yoshida: Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai Kenkyu Hokoku 32, 87, 1978; C. A. 91, 123441f.
235. Y. Yoshida, S. Inoue: Bull. Chem. Soc. Jpn. 51 (2), 559 (1978).
236. K. Soga, S. Hosoda, H. Nakamura, S. Ikeda: J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1976, 617.
237. А. П. Синюков, Ф. Н. Гладышева, В. С. Этлис: Химия гетероцикл. соед. 1970 (5), 611; C. A. 73, 6635d.
238. S. Ikeda, K. Soga: Ger. Offen. 2, 713, 063 (1977); C. A. 88, 50839f.
239. S. Inoue: Chem. Econ. Eng. Rev. 7(8), 31 (1975).
240. S. Inoue: Chem. Tech., Sept. 1976, 588.
241. S. Ikeda, K. Soga, S. Hosoda, Y. Tazuke, K. Uenishi, K. Hyakkoku, Y. Toshida: Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai Kenkyu Hokoku 31, 87 (1977); C. A. 89, 75489n.
242. S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta: Polymer Lett. 7, 287 (1969).
243. S. Inoue: Progress of Polymer Science, Japan 8, 1 (1975).
244. S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta: Makromol. Chem. 130, 210 (1969).
245. S. Inoue, H. Koinuma, Y. Yokoo, T. Tsuruta: Makromol. Chem. 143, 97 (1971).
246. M. Nishimura, M. Kasai, E. Tsuchida: Makromol. Chem. 179, 1913 (1978).
247. S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta: Polymer J. 2, 220 (1971).
248. K. Kataoka, T. Tsuruta: Polymer J. 9 (6), 595 (1977).
249. N. Murayama, H. Itzuka: Japan. Kokai 77 94, 399 (1977); C. A. 88, 38334s.
250. S. Inoue: J. Fac. Eng., Univ. Tokyo, Ser. A. 1974, 12, 70; C. A. 85, 21508s.
251. S. Inoue, T. Hirano, T. Tsuruta: Polymer J. 9 (1), 101 (1977).
252. W. Kuran, S. Pasynkiewicz, J. Skupinska: Makromol. Chem. 178 (1), 47 (1977).
253. W. Kuran, S. Pasynkiewicz, J. Skupinska: Makromol. Chem. 178, 2149 (1977).
254. M. Raetzsch, W. Haubold: Faserforsch. Textiltech. 28 (1), 15 (1977); C. A. 86, 90361w.
255. M. Kobayashi, Y.-L. Tang, T. Tsuruta, S. Inoue: Makromol. Chem. 169, 68 (1973).
256. T. Hirano, S. Inoue, T. Tsuruta: Makromol. Chem. 176 (7), 1913 (1975).
257. S. Inoue, M. Kobayashi, H. Koinuma, T. Tsuruta: Makromol. Chem. 155 (4), 61 (1972).
258. M. Nishimura, M. Kasai, H. Tsuchida: Japan. Kokai 79 139, 994 (1979); C. A. 92, 111525u.
259. E. Tsuchida, M. Kasai: Makromol. Chem. 181 (8), 1613 (1980).
260. S. Inoue, M. Kanbe, T. Takada, N. Miyazaki, M. Yokokawa: Ger. Offen. 2, 336, 854 (1974); C. A. 81, 4617b.
261. S. Inoue, M. Kanbe, T. Takada, N. Miyazaki, M. Yokokawa: Japan. Kokai 75 37, 697 (1975); C. A. 83, 115431x.
262. M. Kanbe, T. Takada, N. Miyazaki, M. Yokokawa, S. Inoue: Japan. Kokai 75 110, 95 (1975); C. A. 84, 165422m.
263. M. Kanbe, T. Takada, N. Miyazaki, M. Yokokawa, S. Inoue: Japan. Kokai 74 31, 591 (1974); C. A. 81, 106337c.
264. A. Rokicki, W. Kuran: Makromol. Chem. 180 (9), 2153 (1979).
265. D. D. Dixon, M. E. Ford: J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 18 (9), 599 (1980).
266. M. Kobayashi, S. Inoue, T. Tsuruta: J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 11, 2383 (1973).
267. K. Soga, K. Hyakkoku, S. Ikeda: Makromol. Chem. 179 (12), 2837 (1978).
268. K. Soga, K. Uenishi, S. Ikeda: J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 17 (2), 415 (1979).
269. K. Soga, S. Hosoda, S. Ikeda: Nippon Kagaku Kaishi, (2), 246 (1978).
270. K. Soga, S. Ikeda: J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 11, 479 (1973).
271. W. Kuran, A. Rokicki, D. Ramonawska: J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 17 (7), 2003 (1979).
272. T. Kagiya, T. Matsuda: Polym. J. 2 (3), 398 (1971).
273. K. Soga, W.-Y. Chiang, S. Ikeda: J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 12, 121 (1974).
274. K. Soga, S. Hosoda, S. Ikeda: Makromol. Chem. 175, 3309 (1974).
275. K. Soga, S. Hosoda, S. Ikeda: J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 12, 729 (1974).
276. G. Faschinetti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini: J. Am. Chem. Soc. 101, 1767 (1979).
277. B. Demerseman, G. Bouquet, M. Bigorgne: J. Organomet. Chem. 145, 41 (1978).
278. E. Klei, J. H. Teuben: J. Organomet. Chem. 214, 53 (1981).
279. T. Ito, A. Yamamoto: J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 1398.
280. T. Ito, T. Kokubo, T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Ikeda: J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1974, 136.
281. R. A. Forder, M. L. H. Green, R. E. Mackenzie, J. S. Poland, K. Prout: J. C. S. Chem. Comm. 1973, 426.
282. S. G. Davies, M. L. H. Green: J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1978 (11), 1510.
283. S. G. Davies, M. L. H. Green, K. Prout, A. Coda, V. Tazzoli: J. C. S. Chem. Comm. 1977, 135.
284. G. O. Evans, W. F. Waller, D. R. Mills, C. A. Streit: J. Organomet. Chem. 144, C34 (1978).
285. H. Felkin, P. J. Knowles, B. Meunier: J. Organomet. Chem. 146 (2), 151 (1978).

286. H. Felkin, P. J. Knowles: *J. Organomet. Chem.* **37**, C14 (1972).
287. P. Svoboda, T. S. Belopotarova, J. Hetflejs: *J. Organomet. Chem.* **65**, C37 (1974).
288. P. Svoboda, J. Hetflejs: *Collect. Czech. Chem. Comm.* **40** (6), 1746 (1975).
289. H. Koinuma, Y. Yoshida, H. Hidai: *Chem. Lett.* 1975, 1223.
290. K. M. Nicholas: *J. Organomet. Chem.* **188**, C10 (1980).
291. A. J. Hanidys, M. M. Savelyev, J. T. Kondratyev, E. V. Yastrebova: *Изв. АН СССР, сер. хим.* **1981** (2), 474.
292. T. Tsuda, S.-I. Sanada, T. Saegusa: *J. Organomet. Chem.* **116**, C10 (1976).
293. T. Herskowitz, L. J. Guggenberger: *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1615 (1976).
294. S. Tajiri, N. Kitamura: *Japan. Kokai* 79 112, 813 (1979); *C. A.* **92**, 22062y.
295. M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini: *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4740 (1979).
296. M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini: *Inorg. Chem.* **20**, 349 (1981).
297. J. F. Kohnle, L. H. Staugh, K. L. Nakantaye: *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3904 (1969).
298. J. F. Kohnle, L. H. Staugh: *U. S. Patent* 3, 444, 258 (1969).
299. A. Musco, A. Silvani: *J. Organomet. Chem.* **88**, C41 (1975).
300. A. Musco: *J. Molec. Cat.* **1**, 443 (1975/76).
301. K. E. Atkins, W. E. Walker, R. M. Manyik: *J. C. S. Chem. Comm.* 1971, 330.
302. K. E. Atkins, R. M. Manyik, G. J. O'Connor: *U. S. Patent* 816, 792 (1969).
303. W. Keim, A. Behr, M. Röper: *Alkene and Alkyne Oligomerization, Co-oligomerization, and Telomerization Reactions (Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 8, Ed. G. Wilkinson)*, pp. 371-462, Pergamon Press (1982).
304. G. Dal'Asta: *Ger. Offen.* 2, 161, 878 (1972).
305. G. Dal'Asta: *Ital. Patent* 913, 463 (1972); *C. A.* **84**, 165969v.
306. S. N. Massie, J. A. Vesely: *Ger. Offen.* 2, 415, 902 (1974); *C. A.* **82**, 16305g.
307. E. Pajda, M. Uhniat, A. Pajda: *Chemik* 22 (7-8), 249 (1969); *C. A.* **72**, 13077s.
308. Solvay and Cie: *Belg. Patent* 628, 272 (1963); *C. A.* **61**, 7134d.
309. H. M. Чирков, O. H. Пирогов, Л. А. Рущина, Ю. В. Кусин, Д. В. Иванов, В. В. Бойко, В. Еситашвили: *А. с. СССР* 414241 (1974); *C. A.* **80**, 132766r.
310. M. Lesna, J. Mejzlik: *React. Kinet. Catal. Lett.* **9**, 99 (1978).
311. P. Klaerner, G. Staiger, K. Bronstert: *Eur. Patent Appl.* 9, 244 (1980); *C. A.* **93**, 72620v.
312. P. Klaerner, G. Staiger, G. Schweizer: *Ger. Offen.* 2, 846, 758 (1980); *C. A.* **93**, 72627c.

К ГЛИАЕ VII

1. C. L. Thomas: *Catalytic Processes and Proven Catalysts*, Academic Press (1970).
2. K. Weissermel, H. J. Arpe: *Industrial Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim (1978).
3. T. Okada: *Chem. Economy and Eng. Review* **5**, 21 (1973).
4. J. Horluchi, Y. Watanabe: *Shokukai* **9**, 36 (1953).
5. (a) R. O. Maak: *U. S. Dept. Comm. Office Techn. Serv.*, A. D. 260, 569 (1961); *C. A.* **62**, 73; (b) W. G. Zinman: *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 1262 (1960); (c) G. E. Johnson, W. A. Decker, A. J. Forney, J. H. Field: *Amer. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., Preprints Part 2*, 11, 402 (1967); *C. A.* **67**, 4440 (1967).
6. (a) *Neth. Appl.* 72, 17, 060 (1974), *C. A.* **81**, 371; (b) C. T. Kautler, H. Zima: *Ger. Offen.* 1, 040, 521 (1958), *C. A.* **54**, 20118.
7. L. J. Krebaum: *U. S.* **3**, 129, 241 (1964); *C. A.* **60**, 15743.
8. S. Masao, H. Motoyuki, K. Takmasa, M. Yuko: *Japan. Kokai* 78, 149, 899 (1977); *C. A.* **90**, 206671.
9. (a) E. S. Brown: «Addition of Hydrogen Cyanide to Mono-Olefins Catalyzed by Transition Metal Complexes», in *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Vol. 2 (Ed. R. Ugo), pp. 57-78, Reidel (1974); (b) J. E. Bockvall, O. S. Andell: *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1098 (1981).
10. R. B. King: *Inorg. Chem.* **6**, 25 (1967).

11. (a) A. И. Болдырев, O. П. Чаркин, К. В. Боженко, Н. М. Клименко, П. Г. Рамбиди: *Журн. неорг. химии* **24**, 612 (1979); *C. A.* **90**, 192797. (b) R. Dorshner, G. Kaufmann: *Inorg. Chim. Acta* **23**, 97 (1977).
12. M. F. A. Dove, J. G. Halliet: *J. Chem. Soc. (A)* 2781 (1969).
13. G. W. Parshall: *Homogeneous Catalysis*, Wiley (1980).
14. G. I. Prunza: *Rev. Chim.* **17**, 131 (1966); *C. A.* **65**, 5321.
15. Ger. Offen. 1, 034, 170 (1958).
16. R. J. Benzie, D. Y. Waddan: *Ger. Offen.* 2, 805, 760; *C. A.* **89**, 214924.
17. G. Favero, M. Gaddi, A. Morcillo, A. Turco: *J. Organomet. Chem.* **149**, 395, (1978).
18. W. Keim: personal communication. See also: (a) W. Keim, A. Behr, J. P. Bioul, J. Weißer: *Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochemie*, 1982 (in print); (b) W. Keim, A. Behr, H.-O. Lühr, J. Weißer: *J. Cat.* 1982 (in print).
19. P. Kuriz: *J. Liebig Annalen* **631**, 21 (1960).
20. E. A. Rick, E. S. Brown: *Amer. Chem. Soc. Div. Petr. Chem. Preprints* **14**, B29, (1969).
21. (a) W. D. D. Davis, L. Scott: *U. S. Patent* 3, 278, 575 (1966); *C. A.* **66**, 55068; (b) D. D. Davis: *U. S. Patent* 3, 282, 981 (1966); *C. A.* **66**, 10612; (c) D. D. Davis: *U. S. Patent* 3, 278, 776 (1966); *C. A.* **65**, 20016.
22. (a) *Brit. Patent* 1, 127, 355; *C. A.* **70**, 11157; (b) N. Hitoshi, N. Hirotsugu: *Japan. Kokai* 74 28, 495 (1974); *C. A.* **83**, 116530.
23. (a) D. Y. Waddan: *Brit. Patent* 1, 497, 276; *C. A.* **89**, 23798; (b) D. Y. Waddan, R. J. Benzie, J. Robert: *Ger. Offen.* 2, 642, 449; *C. A.* **87**, 52827; (c) D. Y. Waddan, R. J. Benzie, J. Robert: *Ger. Offen.* 2, 812, 151; *C. A.* **90**, 5941.
24. M. Yoshida, T. Kanbe, T. Fueno: *J. Org. Chem.* **42**, 2313 (1977).
25. L. E. Ebersson, B. Helge: *Acta Chem. Scand.* **B** 813 (1977).
26. D. T. Mowry: *Chem. Rev.* **42**, 189 (1948).
27. S. Otsuka, K. Mori, K. Yamagami: *J. Org. Chem.* **31**, 4170 (1966).
28. (a) W. Nagata, coworkers: *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 4635, 4644, 4654, 4672 (1972); (b) W. Nagata, M. Y. Yoshioka: *Organic Reactions* **25**, 255 (1977).
29. G. L. Grunewald, M. J. Brouillette, J. A. Finney: *Tetrahedron Lett.* 1219 (1980).
30. *Belg. Patent* 639, 889 (1964); *C. A.* **62**, 16053.
31. T. Takagi, K. Takahashi: *Japan Kokai* 74 127, 915 (1974); *C. A.* **86**, 89866.
32. S. Aoshima, T. Ichiki, K. Iwamoto: *Japan Kokai*, 77 126, 620 (1974); *C. A.* **83**, 27633.
33. W. Nemeč, C. H. Keever, E. Wolffe: *Ger. Offen.* 1, 154, 121 (1963); *C. A.* **60**, 2757.
34. G. Zweifel, R. B. Steele: *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 5085 (1967).
35. P. J. Hawkins, G. J. Janz: *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 1479 (1949).
36. O. W. Webster, D. R. Harter, R. W. Begland, W. A. Sheppard, A. Cavincross: *J. Org. Chem.* **37**, 4133 (1972).
37. R. W. Begland, D. R. Harter: *J. Org. Chem.* **37**, 4136 (1972).
38. W. Riemenschneider, P. Wegener: (a) *Ger. Offen.* 2, 402, 352 (1975); *C. A.* **83**, 205788; (b) *Ger. Offen.* 2, 403, 120 (1975); *C. A.* **83**, 205789.
39. *Fr. demande* 1, 412, 212 (1965); *C. A.* **64**, 9748.
40. R. W. Foreman, J. W. Sprague: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* **2**, 303 (1963).
41. В. Д. Пархоменко, Б. И. Мельников, Б. К. Стеба, А. А. Пивоваров, А. В. Гершун: *Хим. технол. (Киев)* **30**, 25 (1981).
42. R. A. Sanchez, J. P. Ferris, L. E. Orgel: *J. Mol. Biol.* **30**, 223 (1967).
43. Y. F. Fukuoka, N. Kominami: (a) *Chem. Technol.* **2**, 670 (1972); *C. A.* **79**, 18010 (1973); (b) *Ger. Offen.* 2, 143, 074 (1972).
44. (a) N. Asai, T. Okada: *Japan Kokai* 7, 205, 925 (1972); *C. A.* **76**, 112743; (b) E. Nishiwaki, S. Yamazoe, M. Hoshino: *Japan Kokai*, 74 49, 918 (1974); *C. A.* **81**, 120034; (c) Y. Hamamoto, H. K. Shirakawa, T. Aida, T. Kowaguchi, H. Nagai: *Ger. Offen.* 2, 362, 313 (1974); *C. A.* **81**, 91075.
45. H. Shidara: *U. S. Patent* 4, 066, 683 (1978); *C. A.* **68**, 104709.
46. J. P. Ferris, P. C. Joshi, J. G. Lawless: (a) *Biosystems* **9**, 81 (1977); *C. A.* **87**, 195708; (b) *Origin Life ISSOL Meet.* 2nd 187 (1977) (public. 1978); *C. A.* **90**, 49866.

47. K. Yanagiya, M. Yasumoto, M. Kurabayashi: Japan Kokai 76 101, 997 (1976); C. A. 86, 89866.
48. Y. Yamada, I. Kumashiro, T. Takenishi: J. Org. Chem. 33, 642 (1968).
49. K. Wagner, J. Niggemann, K. Findeisen, H. Scheinplug: Eur. Pat. Appl. 8, 885 (1980); C. A. 93, 45156.
50. J. Oro, S. S. Kamat: Nature 190, 442 (1961).
51. (a) C. N. Matthews: Origins of Life 6, 155 (1975); (b) H. Noda, H. Mizutani, H. Okihana: Origins of Life 6, 139 (1975); (c) C. N. Matthews, R. E. Moser: Nature 215, 1230 (1967).
52. J. P. Ferris, E. H. Edelson, J. M. Auyeung, P. C. Joshi: J. Mol. Evol. 17, 69 (1981).
53. J. Oro, A. P. Kimball: Natl. Acad. Sci. Ntl. Res. Council Publ. no. 1296A, 196 (1966); Idem 207; C. A. 65, 13705.
54. M. Jola: Galvanotechnik 61, 1003 (1970).
55. (a) F. Pfeil: Ger. Offen. 1, 163, 302 (1964); C. A. 60, 15478; (b) W. Heimberger, G. Schreyer, H. Schmidt: S. African Patent 7, 603, 098 (1977); C. A. 87, 203793; (c) Belg. Patent 824, 790 (1975); C. A. 86, 19129.
56. C. T. Kautter, H. Zima: Ger. Offen. 1, 040, 521 (1958); C. A. 54, 20118.

К ГЛАВЕ VIII

1. K. Weissmerl, H. J. Arpe: Industrial Organic Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim (1978).
2. C. L. T. Thomas: Catalytic Processes and Proven Catalysts, Academic Press (1970).
3. G. W. Parshall: (a) Homogeneous Catalysis, Wiley (1980); (b) Catalysis 1, 335 (1977).
4. K. F. Knocke, J. E. Funk: J. Hydrog. Energy 2, 387 (1977); C. A. 90, 139638.
5. R. E. Pennington, L. W. Vernon, K. K. Koh: S. A. Patent 7, 305, 899 (1974); C. A. 82, 142604.
6. W. J. M. Pieters, E. J. Carlson, W. E. Gates: U. S. Patent 4, 123, 389 (1978); C. A. 90, 61896.
7. J. Stocki, J. Glowinski: Pr. Nauk Inst. Technol. Nieorg. Naurozow Miner. Politech. Wroclaw 15, 229 (1979); C. A. 92, 149165.
8. К. А. Зубкова и др.: Хим. технол. (Киев) 29 (1980); C. A. 29, 166098.
9. V. V. Dementev et al.: U. S. Patent 4, 144, 444 (1979); C. A. 90, 188985.
10. М. А. Глинкин, А. М. Коваливнич, Л. С. Леманчук, М. В. Попова: Кинетика и катализ 16, 79 (1978); C. A. 90, 5835.
11. L. S. Krebaum: U. S. Patent 3, 129, 241 (1964); C. A. 60, 15743.
12. K. F. Khcheian et al.: Brit. Patent 1, 493, 771 (1977); C. A. 89, 6806; Ger. Offen. 2, 616, 275 (1977); C. A. 88, 7663; U. S. Patent 3, 751, 443 (1973); C. A. 79, 126912; U. S. Patent 3, 751, 443 (1973); C. A. 79, 126912; Brit. Patent 1, 285, 410 (1972); C. A. 77, 140728.
13. К. Е. Хчезя и др.: Нефтехимия 17, 594 (1977); C. A. 87, 136424. Журн. орг. химии 10, 1331 (1974); C. A. 81, 121080.
14. R. Brockhaus, H. J. Franke: Ger. Offen. 2, 743, 113 (1979); C. A. 90, 2033488.
15. А. Я. Авербух, И. П. Мухленов, А. Р. Виленский: Научные основы переработки нефти и газа, нефтехимия. Тезисы докл. Всесоюзной конф. Грозный, 1977, с. 175; C. A. 92, 93839, 58174.
16. R. P. Overend, G. Paraokeoropoulos, R. J. Cvetanovic: Canad. J. Chem. 53, 3374 (1975).
17. R. S. Mann, M. K. Dosi: J. Chem. Technol. Biotechnol. 29, 467 (1979); C. A. 92, 57863.
18. W. Bach, M. D. Breuer: Faraday Discuss. Chem. Soc. 58, 237 (1975); C. A. 83, 123961.
19. Э. Б. Клапшевская и др.: Зав. лаб. 4, 282 (1975); C. A. 83, 52992.
20. В. Б. Лукьянов и др.: Вестн. Моск. ун-та, Химия 14, 437 (1973); C. A. 79, 136426.
21. Н. Г. Вилесов, В. В. Дубихин, Г. М. Назин: (a) Журн. прикл. химии 51, 474 (1978); C. A. 89, 151802; (b) Там же 50, 2183 (1977); C. A. 89, 125575.

22. S. Naito, K. Tamara: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1105 (1978).
23. H. Zengel, M. Bergfeld: Ger. Offen. 2, 713, 602 (1977); C. A. 90, 6071.
24. C. R. Mullin, D. J. Perettie: U. S. Patent 4, 105, 708 (1978); C. A. 90, 38318.
25. Б. Б. Антонова: Докл. АН СССР 249, 1402 (1979); C. A. 92, 18319.
26. A. D. Forbes, J. Wood: Ger. Offen. 227, 884 (1972); C. A. 78, 72835.
27. N. Bodor, M. J. S. Dewar, J. S. Wasson: J. Am. Chem. Soc. 94, 9095.
28. H. L. Mitchell, R. H. Wagborne: U. S. Patent 4, 172, 810 (1979); C. A. 92, 146398.
29. Н. С. Ениколопян, К. Р. Гюлумян, Е. А. Григорян: Докл. АН СССР 249, 1380 (1979); C. A. 93, 180600.
30. M. Siskin, I. Mayer: U. S. Patent 4, 094, 924 (1978); C. A. 89, 149316.
31. К. Е. Khcheian, O. M. Revenko, M. P. Tikhonova: Brit. Patent 1, 386, 538 (1975); C. A. 83, 116536.
32. К. Е. Хчезя и др.: А. с. СССР 466201 (1975); C. A. 83, 58393.
33. Y. Yasuda, N. Inagaki, J. Purazuma: Tokubestu Toronkai 239 (1979); C. A. 93, 151292.
34. H. Yasuda, M. O. Bumgarner, R. G. Mason: Ann. Chem. Soc. Div. Org. Coat Plast. Chem. Pap. 34, 574 (1974); C. A. 83, 209384.
35. N. Inagaki, T. Nishio, K. Katsuura: J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 18, 765 (1980).
36. S. Fukuoka, Y. Machiya, Y. Takahara: Kogyo Gijutsuin Eiseibutsu Kogyo Gijutsu Kenkyusho Kenkyu Hokoku 45, 27 (1974); C. A. 82, 168826.
37. С. В. Дурмишидзе: Физиол. растений 22, 70 (1975); C. A. 82, 121780.
38. D. E. Webster: Adv. Organomet. Chem. 15, 147 (1977).
39. Н. Ф. Гольдштейн, В. В. Еськова, А. Е. Шилов, А. А. Штейнман: Журн. физ. химии 46, 1353 (1972); C. A. 77, 87715.
40. Е. А. Григорян и др.: Докл. АН СССР 224, 859 (1975).
41. (a) G. A. Olah, Y. Halpern, J. Shen, Y. K. Mo: J. Am. Chem. Soc. 93, 1251 (1971); (b) G. A. Olah, J. A. Olah: J. Am. Chem. Soc. 93, 1256 (1971).
42. D. T. Roberts, L. E. Calihan: J. Macromol. Sci. Chem. 7, 1629 (1973).
43. H. Hovegeen, C. J. Gaasbeek, A. F. Bickel: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 88, 703 (1969).
44. C. I. Simionescu: C. R. Hebd. Seances Acad. Sc. Serie C 284, 743 (1977); C. A. 87, 17728.
45. Е. Ф. Симонов и др.: Вестн. Моск. ун-та. Химия 15, 365 (1974); C. A. 81, 152603.
46. (a) M. S. Chadka, P. M. Molton, C. Pounamperuna: Origins of Life 6, 127 (1975); (b) W. K. Park, A. R. Hochstim, C. Pounamperuna: Origins of Life 6, 99 (1975).
47. Z. Karpinski, J. K. A. Clarke: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 71, 2310 (1975).
48. L. Guzzi, K. Matussek, P. Tetenyi, A. Sarkany: React. Kinet. Catal. Lett. 2, 363 (1975).
49. P. E. M. Allen, R. M. Lough: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 72, 1124 (1976).
50. J. M. Cece, R. D. Gonzalez: J. Catal. 28, 260 (1973).
51. M. Ichikawa, K. Kawase, K. Tamara: J. C. S. Chem. Comm. 177 (1972).
52. H. J. Munster: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 90, 1234 (1971).
53. J. Hanotier, P. Camerman, H. Hanotier-Bridoux, P. de Radzitzki: J. Chem. Soc. Perk. II, 2247 (1972).
54. H. Mimoun, I. Serce de Roch: Tetrahedron 31, 777 (1975).
55. G. H. Jones, D. W. Edwards, D. Parr: J. Chem. Soc. Chem. Comm. 969 (1976).

К ГЛАВЕ IX

1. M. Jones, R. A. Moss: (a) Carbenes Vol. 1 (1973); (b) Carbenes Vol. 2 (1975), Wiley.
2. W. Kirmse: Carbene Chemistry, 2nd edn. Academic Press (1971).
3. D. S. Wulfsberg, B. Poling: Reactive Intermediates 321, Plenum Press (1980).
4. N. Calderon, J. C. Lawrence, E. A. Ofstead: Advances in Organometallic Chemistry 17, 449, Academic Press (1979).
5. C. Masters: Advances in Organometallic Chemistry 17, 61, Academic Press (1979).

6. C. K. Rofer-De Poorter: Chem. Rev. **81**, 447 (1981).
7. R. Eisenberg, D. E. Hendriksen: Advances in Catalysis **28**, 79 (1979).
8. D. W. Webster: Advances in Organometallic Chemistry **15**, 147, Academic Press (1977).
9. G. W. Parschall: Homogeneous Catalysis, Wiley (1980).
10. G. W. Parschall: Catalysis **1**, 335 (1977).
11. C. Masters: Advances in Organometallic Chemistry **17**, 61 Academic Press (1979).
12. T. J. Marks, R. D. Fischer: Organometallics of the f-elements, Reidel (1979).
13. O. S. Mills, A. D. Redhouse: (a) Angew. Chem. Internat. Edn. **4**, 1082 (1965); (b) J. C. S. Chem. Comm. **1**, 814 (1966).
14. K. S. Sim, H. F. Schaeffer: J. Amer. Chem. Soc. **102**, 5389 (1980).
15. M. Pomerantz, T. H. Wiltherup: J. Amer. Chem. Soc. **95**, 5977 (1973).
16. H. Tomioka, G. W. Griffin, K. Nishiyama: J. Amer. Chem. Soc. **101**, 6009 (1979).
17. C. D. Duncan: Tetrahedron Lett. 2251 (1977).
18. R. A. Moss, J. K. Huselton: J. C. S. Chem. Comm. 950 (1976).
19. W. Lilienblum, R. W. Hoffmann: Chem. Ber. **110**, 3405 (1977).
20. (a) R. W. Hoffmann, M. Reiffen: Chem. Ber. **109**, 2565 (1976); (b) R. W. Hoffmann, B. Hagenbruck, D. S. Smith: Chem. Ber. **110**, 23 (1977).
21. D. S. Crumrine, H. B. Yen: J. Amer. Chem. Soc. **98**, 297 (1976).
22. G. E. Coates, M. L. H. Green, K. Wade: Organometal. Compounds Vol. II, 210 (1972).
23. J. J. Lagowski: Modern Inorganic Chemistry, Marcel Dekker (1973).
24. T. Migita, K. Kurino, W. Ando: J. Chem. Soc., Perk II 1094 (1977).
25. R. A. Moss, C. B. Mallon: J. Amer. Chem. Soc. **97**, 344 (1975).
26. B. Giese, W. B. Lee: Angew. Chem. Internat. Edn. **19**, 835 (1980).
27. Y. Jean: Tetrahedron Lett. 2689 (1977).
28. M. M. Kreevoy, S. J. Thomas: J. Org. Chem. **42**, 3979 (1977).
29. R. A. Moss, J. K. Huselton: J. Amer. Chem. Soc. **100**, 1314 (1978).
30. S. W. Staley, M. A. Fox, A. Cairncross: J. Amer. Chem. Soc. **99**, 4524 (1977).
31. K. H. Holm, L. Skattebol: Tetrahedron Lett. 2347 (1977).
32. K. P. Zeller: Angew. Chem. Internat. Edn. **16**, 781 (1977).
33. (a) N. Bodor, M. J. S. Dewar: J. Amer. Chem. Soc. **94**, 9103 (1972); (b) E. P. Kyba, C. W. Hudson: J. Org. Chem. **42**, 1935 (1977).
34. T. Ibata, R. Sato: Bull. Chem. Soc. Jpn. **52**, 3597 (1979).
35. (a) A. Nakamura, A. Konishi, Y. Tatsuno, S. Otsuka: J. Amer. Chem. Soc. **100**, 3449 (1978); (b) A. Nakamura, A. Konishi, R. Tsujitani, M. A. Kudo, S. Otsuka: J. Amer. Chem. Soc. **100**, 3449 (1978).
36. T. Aratani, Y. Yoneoyoshi, T. Nagase: (a) Tetrahedron Lett. 2599 (1977); (b) Tetrahedron Lett. 1707 (1975).
37. R. G. Salomon, J. K. Kochi: (a) J. Organometal. Chem. **43**, C7 (1972); (b) J. C. S. Chem. Comm. 559 (1972); (c) J. Amer. Chem. Soc. **95**, 1889 (1973).
38. P. Moniotte, A. J. Hubert, P. Teyssié: J. Organometal. Chem. **88**, 115 (1975).
39. N. Petiniot, A. F. Noels, A. J. Anciaux, A. J. Hubert, P. Teyssié: Fundamental Research in Homogeneous Catalysis **3**, 421 (1979).
40. M. Gilet, F. Petit, A. Mortreux: J. C. S. Chem. Comm. 521 (1979).
41. J. Kress, M. Wesoler, J. P. Le Ny, J. A. Osborn: J. C. S. Chem. Comm. 1039 (1981).
42. C. P. Casey: J. Amer. Chem. Soc. **100**, 2270 (1978).
43. J. Levisalles, F. Rose-Munch, H. Rudler: J. C. S. Chem. Comm. 152 (1981).
44. R. C. Brady, R. Pettit: (a) J. Amer. Chem. Soc. **102**, 6181 (1980); (b) J. Amer. Chem. Soc. **103**, 1287 (1981).
45. H. M. Feder, J. W. Rathke: Annals New York Academy of Sciences **77**, 45 (1980).
46. G. Henrici-Olivé, S. Olivé: Angew. Chem. Internat. Edn. **15**, 136 (1976).
47. K. G. Caulton: J. Amer. Chem. Soc. **103**, 5526 (1981).
48. D. L. Thorn: 1st International Symposium on Catalytic Reactions of One Carbon Molecules, Bruges (1982). Organometallics (in the press) (1982). В этой публикации имеются ссылки на последние работы по карбеновым комплексам.

49. G. Perot, F. X. Cormerais, M. Guisnet: 1st International Symposium on Catalytic Reactions of One Carbon Molecules, Bruges (1982). Id. J. Molecular Catal. (in the press) (1982). См. также: J. C. Vedrine and cow.: J. Catal. **70**, 183 (1981).
50. T. Aratani, Y. Yonegoshi, T. Nagase: Tetrahedron Lett. **23**, 685 (1982).
51. C. E. Hatch III, J. S. Baum: J. Org. Chem. **45**, 3281 (1980).
52. C. W. Jefford, P. T. Huy: Tetrahedron Lett. 391 (1982).
53. T. Tanaka, I. Yaegashi, K. Aomura: J. C. S. Chem. Comm. 938 (1982).
54. C. P. Casey, A. J. Shusterman, N. W. Vollendorf, K. G. Haller: J. Amer. Chem. Soc. **104**, 2418 (1982) (включая библиографию в этой работе).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие редактора-составителя	13
Введение	14
Глава I. Гомогенное гидрирование оксида углерода (В. Кайм)	18
I. 1. Стехиометрическое восстановление оксида углерода (модельные реакции)	18
I. 1.1. Координация CO	19
I. 1.2. Активация CO (разрыв связей и образование связи C—H)	21
I. 1.2.1. Активация CO через формильные комплексы	25
I. 1.2.2. Активация CO через гидроксиметилльные и гидроксиметилсн- вые интермеднаты	27
I. 1.2.3. Активация CO через карбидные, карбиновые и карбеновые ин- термеднаты	28
I. 1.3. Образование соединений C ₁₊ (продуктов роста)	31
I. 1.3.1. Реакции роста через интермеднаты со связями M—C—C	31
I. 1.3.2. Реакции роста через интермеднаты со связями M—O—C	36
I. 1.3.3. Образование альдегидов в качестве интермеднатов	37
I. 2. Каталитическое гомогенное восстановление оксида углерода	38
I. 2.1. Реакции CO с восстановителями, отличными от молекулярного во- дорода	38
I. 2.2. Прямое восстановление CO водородом	41
Глава II. Синтез Фишера — Тропша (М. Рёпер)	46
II. 1. Введение	46
II. 2. История развития гетерогенного гидрирования оксида углерода	48
II. 3. Техническое осуществление синтеза Фишера — Тропша	50
II. 3.1. Типы промышленных реакторов	50
II. 3.2. Общая структура промышленного производства	53
II. 4. Основные характеристики реакции Фишера — Тропша	55
II. 4.1. Стехиометрия	55
II. 4.2. Термодинамика	57
II. 4.3. Распределение продуктов по молекулярной массе	58
II. 4.4. Катализаторы	60
II. 4.4.1. Металлы-катализаторы	60
II. 4.4.2. Промоторы	61
II. 4.4.3. Носители	63
II. 4.4.4. Каталитические яды	63
II. 4.4.5. Приготовление, активация и эксплуатационные качества ка- тализаторов	65
II. 4.5. Поверхностные соединения	70
II. 5. Управление селективностью процесса	75
II. 5.1. Контроль молекулярно-массового распределения	76
II. 5.2. Селективное получение алкенов	78
II. 5.3. Селективное получение спиртов	79

II. 6. Возможные механизмы реакций	81
II. 6.1. Карбидный механизм	82
II. 6.2. Гидроксикарбеновый механизм	84
II. 6.3. Механизмы, основанные на вщедрении оксида углерода	86
II. 6.4. Оценка предполагаемых механизмов реакции	89
II. 7. Заключение	90
Глава III. Метанол — исходное сырье для химических синтезов (В. Кайм)	91
III. 1. Механизм восстановления оксида углерода в метанол	92
III. 2. Использование метанола в будущем	95
III. 2.1. Метанол — сырье химической промышленности	96
III. 2.1.1. Базовые химические продукты из метанола	96
Алкены и арены	96
Получение чистого водорода	97
Получение чистого CO	97
Синтез стирола	98
III. 2.1.2. Промежуточные продукты органического синтеза из мета- нола	98
Уксусный ангидрид	99
Винилацетат	100
Этилсгглицоль	101
Метилметакрилат	102
Метилформнат	102
Глава IV. Гомологизация метанола (М. Рёпер, Г. Ловенич)	103
IV. 1. Введение	103
IV. 1.1. Общая характеристика реакции гомологизации	103
IV. 1.2. Потенциальные возможности гомологизации метанола	104
IV. 2. Гомологизация метанола, катализируемая кобальтом	105
IV. 2.1. История развития и последние достижения	105
IV. 2.2. Параметры, контролирующие реакцию гомологизации	107
IV. 2.2.1. Влияние состава катализатора	107
Природа кобальтового соединения	107
Промоторы	110
Лиганды	111
Дополнительные гидрирующие катализаторы	113
IV. 2.2.2. Влияние условий проведения реакции	115
Растворители	115
Отношение CO/H ₂	115
Давление синтез-газа	116
Температура реакции	117
Продолжительность реакции	117
IV. 2.3. Возможные механизмы реакции	117
IV. 2.3.1. Непромоторованные кобальтовые катализаторы	120
IV. 2.3.2. Кобальтовые катализаторы, промотированные водом	123
IV. 2.3.3. Гидрирование ацетальдегида в этанол	124
IV. 2.3.4. Образование побочных продуктов	124
IV. 3. Другие металлические катализаторы	124
IV. 3.1. Железные катализаторы	124
IV. 3.2. Рутениевые катализаторы	125
IV. 3.3. Родневые катализаторы	126
IV. 4. Заключение	127
Глава V. Реакции гидроформилирования и карбонилирования (Р. Уго)	128
V. 1. Гидроформилирование и карбонилирование ненасыщенных органических соединений	128
V. 1.1. Введение	128

V.1.2. Химия синтеза Ренне	13
V.1.2.1. Карбонилирование алкинов	13
V.1.2.2. Карбонилирование алкенов	13
V.1.3. Гидроформилирование	13 ⁶
V.1.3.1. Немодифицированные кобальткарбонильные системы	13 ⁶
V.1.3.2. Кобальткарбонильные системы, модифицированные фосфи- нами	138
V.1.3.3. Родиевые катализаторы	140
V.1.4. Общие представления о механизме процессов	142
V.1.5. Карбонилирование в кислой среде	147
V.2. Окислительное карбонилирование	148
V.2.1. Введение	148
V.2.2. Синтез оксалатов	150
V.2.3. Синтез акрилатов и родственных производных	155
V.2.4. Синтез карбонатов	157

Глава VI. Активация диоксида углерода путем координации в комплексах переходных металлов (А. Бэр) 150

VI.1. Введение	159
VI.2. Внедрение диоксида углерода в комплексы переходных металлов	160
VI.2.1. Внедрение в связи M—C	161
VI.2.2. Внедрение в связи M—H	165
VI.2.3. Внедрение в связи M—O	168
VI.2.4. Внедрение в связи M—N	170
VI.3. Синтезы с участием диоксида углерода, катализируемые переходными металлами	172
VI.3.1. Реакции CO ₂ с водородом и другими реагентами	173
VI.3.2. Реакции CO ₂ с ненасыщенными углеводородами	179
VI.3.2.1. Алкины	180
VI.3.2.2. Алкены	182
VI.3.2.3. Диены	182
VI.3.2.4. Метиленциклопропаны	185
VI.3.3. Реакции CO ₂ с напряженными гетероциклами	186
VI.4. Деоксигенирование диоксида углерода	190
VI.5. Димеризация диоксида углерода	193
VI.6. Диоксид углерода как сокатализатор в гомогенном катализе	195
VI.6.1. Димеризация	195
VI.6.2. Теломеризация	196
VI.6.3. Метатезис	196
VI.6.4. Гидроформилирование	197
VI.6.5. Полимеризация	197
VI.7. Заключение	197

Глава VII. Гидроцианирование (А. Дж. Губерт, Э. Пуэнгес) 198

VII.1. Введение	198
VII.1.1. Применение HCN и его производных	198
VII.1.2. Получение HCN	200
VII.1.3. Свойства HCN	201
VII.1.4. Способы координации HCN	201
VII.2. Присоединение циановодорода по кратным связям	202
VII.2.1. Гидроцианирование ненасыщенных углеводородов	202
VII.2.1.1. Гидроцианирование ацетилена	202
VII.2.1.2. Гидроцианирование алкенов	204
Активация HCN солями меди	208
Селективность гидроцианирования	208
Оксицианирование алкенов	209
Реакция с 1,4-бутендиолом	210
Реакция дициана с углеводородами	210
VII.2.1.3. Синтез изонитрилов путем гидроцианирования	210

VII.2.2. Гидроцианирование алкенов, содержащих функциональные группы	211
VII.2.3. Гидроцианирование двойных связей C=O и C=N	212
VII.3. Другие применения HCN в органической химии	214
VII.3.1. Химия дициана	214
VII.3.2. Синтез оксамида	215
VII.3.3. Циклотримеризация HCN и его производных	216
VII.3.4. Полимеризация HCN	216
VII.3.5. Синтез формамидов	218
VII.3.6. Окисление и гидрирование HCN	218
VII.4. Действие HCN на организм человека и проблема безопасности	219

Глава VIII. Метан (А. Дж. Губерт) 220

VIII.1. Метан	220
VIII.1.1. Использование метана в промышленности и химических син- тезах	220
VIII.1.1.1. Синтез-газ	220
VIII.1.1.2. Галогенирование метана	221
VIII.1.1.3. Производство цианистоводородной кислоты	222
VIII.1.1.4. Производство ацетилена	223
VIII.1.1.5. Отдельные реакции	223
Синтез нитрилов	223
Прямой синтез метанола и формальдегида	224
Карбоксилирование метана	224
Получение сероуглерода	224
Другие реакции	225
VIII.1.2. Активация метана	227
VIII.1.2.1. Активация метана растворимыми комплексами металлов	227
VIII.1.2.2. Активация метана сверхкислотами	230
VIII.1.3. Метан в природе	231
VIII.2. Алканы	231
VIII.2.1. Активация алканов комплексами металлов	231
VIII.2.2. Активация алканов на поверхности металлов	232
VIII.2.3. Активация алканов ионами металлов в окислительно-восста- новительных процессах	233
VIII.2.4. Активация алканов металлоэнзимами	233

Глава IX. Карбены (А. Дж. Губерт) 235

IX.1. Введение	235
IX.2. Строение карбенов	236
IX.3. Реакционная способность карбенов	237
IX.4. Региоселективность карбенов	239
IX.5. Относительная стабильность спиновых состояний	240
IX.6. Генерирование карбенов	240
IX.7. Карбеновые комплексы металлов	241
IX.8. Структура карбеновых комплексов	241
IX.9. Карбены в тонком органическом синтезе	244
IX.9.1. Циклоприсоединение карбенов	244
IX.9.2. Внедрение карбенов	246
IX.9.3. Реакции расширения кольца и раскрытия циклов	248
IX.9.4. Перегруппировки карбенов	249
IX.9.5. 1,3-Диполярное присоединение	250
IX.10. Комплексы карбенов в тонком органическом синтезе	251
IX.11. Механизмы катализа медью	253
IX.12. Катализ другими металлами	254
IX.13. Применение в синтезах комплексов металлов VIII группы	256
IX.14. Комплексы карбенов в промышленных процессах	257
IX.14.1. Метатезис алкенов	257
IX.14.2. Активация углеводородов	259

IX. 14.2.1. Дейтериеводородный обмен в метане	259
IX. 14.2.2. Гидрогенолиз алканов	259
IX. 14.2.3. Изомеризации алканов	260
IX. 14.3. Карбены в реакциях Фишера — Тропша	260
IX. 14.3.1. Комплексы с метиленом	261
IX. 14.3.2. Алкилиденовые комплексы	262
IX. 14.3.3. Оксикарбеновые комплексы	263
IX. 14.3.4. Гидроксикарбены	264

Библиографический список	266
------------------------------------	-----

Г
П
У
У

У
М

У
У
У

АВТОРЫ ЭТОЙ КНИГИ:

У	<i>A. Behr</i>	Institut für Technische Chemie und Petrolchemie der RWTH, Aachen
Г	<i>A. J. Hubert</i>	Laboratoire de Chimie Macromoléculaire et de Catalyse Organique, Université de Liège
У	<i>W. Keim</i>	Institut für Technische Chemie und Petrolchemie der RWTH, Aachen
У	<i>H. Loevenich</i>	Institut für Technische Chemie und Petrolchemie der RWTH, Aachen
	<i>E. Puentes</i>	Laboratoire de Chimie Macromoléculaire et de Catalyse Organique, Université de Liège
	<i>M. Röper</i>	Institut für Technische Chemie und Petrolchemie der RWTH, Aachen
	<i>R. Ugo</i>	Dipartimento di Chimica Inorganica e Metallorganica Università di Milano