

УДК 547.3 : 542.97+541.138

ОЛИГОМЕРИЗАЦИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Юрьев В. П., Гайлюнас Г. А., Кофанова О. Т.

Обобщены результаты исследований в области олигомеризационных превращений винильных мономеров, содержащих функциональные заместители, с использованием металлокомплексных катализитических систем, термических и электрохимических методов. Рассмотрены схемы химических реакций.

Библиография — 127 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1352
II. Олигомеризация винильных мономеров	1352
III. Соолигомеризация винильных мономеров с ненасыщенными углеводородами	1366

I. ВВЕДЕНИЕ

Хорошо изучены и широко освещены в литературе реакции олигомеризации и соолигомеризации α -олефинов и 1,3-диенов, позволяющие получать ряд линейных и циклических продуктов, представляющих потенциальный интерес для различных отраслей промышленности. Установлены механизмы и кинетические закономерности этих реакций, протекающих на металлокомплексных катализитических системах.

Поведение олефинов, содержащих функциональные группы, в реакциях такого рода исследовано не столь широко, а между тем наличие полярного заместителя в молекуле олефина приводит к изменению электронной плотности двойной связи и накладывает отпечаток на ход олигомеризации.

В данном обзоре сделана попытка обобщить имеющиеся в литературе данные по олигомеризации винильных функциональных мономеров, а также по соолигомеризации их с олефинами, диенами и триенами. Винильные функциональные мономеры представлены в основном α,β -ненасыщенными нитрилами и сложными эфирами, а также винильными соединениями кремния.

Показана возможность успешного проведения олигомеризации и соолигомеризации этих соединений на металлокомплексных катализитических системах с получением полифункциональных продуктов, содержащих в молекуле определенное число звеньев исходного мономера. Многие из них могут представить определенный интерес для промышленного использования, а некоторые уже производятся в достаточно больших количествах.

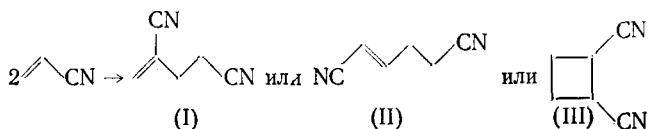
Представленные в обзоре материалы могут оказаться полезными при выборе катализаторов и условий реакции, обеспечивающих высокие выходы необходимых блочных продуктов на основе винильных мономеров с функциональными заместителями.

II. ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

1. Олигомеризация акрилонитрила

В зависимости от выбранных условий при олигомеризации акрилонитрила образуются линейные димеры (α -метиленглутаронитрил (I) и 1,4-дициан-1-бутен (II)), циклические димеры (*цикло*- и *транс*-1,2-дицианцикlobутаны (III)) и высшие олигомеры (три-, тетра-, гексамеры и др.);

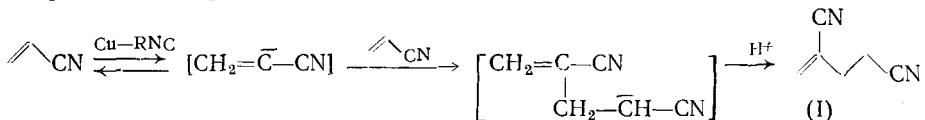
последние, как правило, образуются в сравнительно небольших количествах в виде примесей к димерным продуктам.



Дицианциклобутаны (III) образуются при термической и фотохимической циклодимеризации акрилонитрила. Так, при нагревании акрилонитрила до 200—300°С получается смесь циклодимеров (III) с выходом 2,5% от теоретического [1]. Около 4% 1,2-дицианциклобутанов образуется при фотоинициируемой димеризации акрилонитрила в присутствии сенсибилизаторов — бензофенона, 9,10-дигидромантрацена, ксантона и других [2]. Такой же выход циклических димеров получен в результате фотодимеризации в присутствии однохлористой меди, которая образует промежуточный координационный комплекс с акрилонитрилом [3]. Степени превращения 10% акрилонитрила в 1,2-дицианциклобутаны удалось добиться, осуществляя фотохимическую димеризацию в присутствии карбонилов молибдена или вольфрама и промоторов реакции, например трифенилфосфина [4].

Селективное образование линейного димера (I) наблюдается при димеризации акрилонитрила на бинарных катализитических системах, состоящих из ацетилацетоната меди, железа или кобальта, *трет*-бутил- или циклогексилизонитрила, причем циклогексилизонитрил можно использовать только с ацетилацетонатами меди и кобальта, так как в присутствии соединений железа он начинает полимеризоваться, что значительно снижает катализитическую активность системы [5, 6]. Обязательным условием является присутствие протонодонорного растворителя, например смеси *трет*-бутилового спирта с ацетонитрилом. Без растворителя на таких катализитических системах акрилонитрил почти полностью полимеризуется. Следует заметить, что системы изонитрил — заскись меди в реакциях олигомеризации акрилонитрила неактивны.

Предполагаемый механизм димеризации акрилонитрила на системах металл — изонитрил включает образование промежуточных карбанионных комплексов, существование которых подтверждено реакциями дейтерообмена [5]:



Димеризация протекает довольно медленно (для получения ощутимых результатов при 110°C требуется 20 ч). Выход димера (I) зависит от состава катализатора и достигает 50—52%.

С более высокими выходами (до 68—72%) α -метиленглутаронитрил получается при использовании двухкомпонентных каталитических систем, включающих органические или неорганические соли Zn, Co, Cr, Al и азотсодержащие основания Льюиса — третичные амины, содержащие алифатические, циклоалифатические, ароматические радикалы, или гетероциклические амины [7—11]. Реакция протекает при 20—70° С. В продуктах реакции найдено небольшое количество тримера — 2,4,6-трициан-1-гексена.

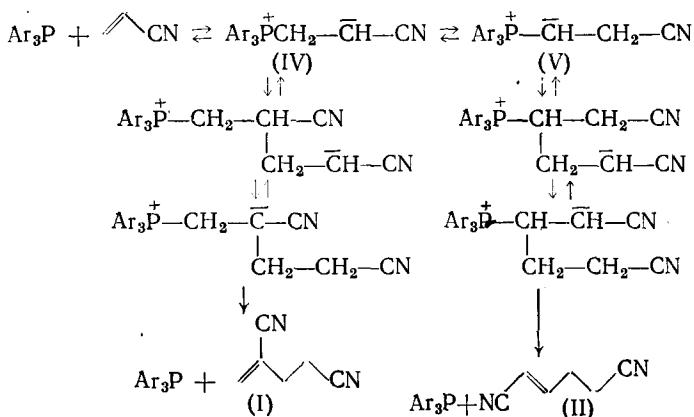
Смесь линейных димеров (I) и (II) образуется при димеризации акрилонитрила в присутствии соединений трехвалентного фосфора [12—31]. Соотношение между изомерами в значительной мере зависит от природы фосфорорганического соединения и растворителя, температуры и других факторов.

При димеризации на трибутил- и трифенилfosфинах при 45—50° С достигнута степень превращения акрилонитрила не более 7—9% [12]. Образование димеров сопровождалось появлением значительных коли-

честв тримера (1,3,5-трициан-1-гексена), гексамера и других олигомеров. Гексамер акрилонитрила — 3,6-ди(цианэтил)-1,3,6,8-тетрациан-*транс*-4-октен — впервые был обнаружен при олигомеризации акрилонитрила на трифенилфосфине при 80°С в течение 2—4 недель [32].

Изучение димеризации акрилонитрила на триарилфосфинах при 160—175°С привело к увеличению степени превращения акрилонитрила до 36% и выхода димеров до 85% (в расчете на прореагировавший мономер) [19, 20]. Лучшие результаты получены при использовании в качестве катализатора три-(*n*-толил)fosфина. Повышение нуклеофильности метилзамещенных триарилфосфинов по сравнению с трифенилфосфином не только увеличивает степень превращения акрилонитрила, но и снижает содержание изомера (II) в смеси димеров с 39 до 30—32%. При димеризации в присутствии еще более нуклеофильного три(*n*-анизил)фосфина содержание (II) падает до 9%.

Предполагаемый механизм димеризации акрилонитрила на третичных фосфинах включает образование двух видов промежуточных частиц — фосфонийзамещенного карбаниона (IV) и фосфорилида (V); превращения этих частиц приводят к получению α -метиленглутаронитрила (I) и 1,4-дициан-1-бутена (II) соответственно [12, 20]:



Особого внимания заслуживает выбор протонодонорного растворителя для проведения димеризации. При переходе от *трет*-бутиanolа к триэтилсиланолу, обладающему большей протолитической активностью, при прочих равных условиях выход димеров повышается на 20—30% [20]. Отсутствие источника протонов способствует развитию цепи и образованию высших олигомеров. Для подавления полимеризации рекомендуется добавлять к реакционной смеси ингибиторы: гидрохинон, *трет*-бутилпирокатехин, фенотиазин и другие.

Высокий выход α -метиленглутаронитрила (99%) и хорошая степень конверсии акрилонитрила (до 40%) достигнуты при проведении непрерывной димеризации в каскаде из трех реакторов в присутствии три(циклогексил)фосфина при 80—140°С. В качестве растворителя использовалась смесь *трет*-бутиanolа с бензолом [17].

Селективное превращение акрилонитрила в 1,4-дициан-1-бутен (II) имеет место в присутствии каталитических количеств фосфонитов $XArP(OR)_2$ и фосфинитов $(XAr)(Ar)POR$ или $(XAr)_2POR$, где R — алкил или циклоалкил, Ar — фенил или нафтил, X — электронодонорный заместитель: алкил-, алкиламино- или аллоксигруппа [25—31].

В этом случае димеризацию акрилонитрила рекомендуется проводить при низких температурах (ниже 75°С) в присутствии протонодонорного спиртового растворителя в смеси с аprotонным углеводородным сорасторителем. Обязательным условием для обеспечения высокой скорости димеризации является использование абсолютно сухих реагентов и растворителей, так как влага реагирует с катализатором, причем образуются неактивные соединения. При правильном подборе катализатора и смешанного растворителя выход линейного димера (II)

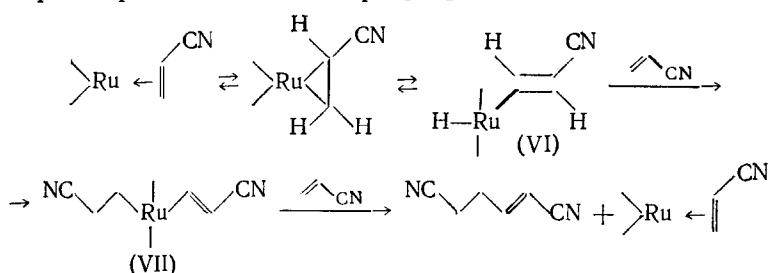
достигает 85—89% при степени конверсии акрилонитрила 66—75% [30].

На соединениях висмута (BiCl_3 , Bi_2O_3 , BiPh_3 и др.) достигается высокая селективность образования 1,4-дициан-1-бутена (80%), но степень конверсии акрилонитрила низка (1—2,5%) [33]. Каталитическое действие висмута удалось усилить добавками соединений других металлов — Sb, Co, Rh, Ir, Ru, благодаря чему конверсия акрилонитрила увеличивается до 18% [34—37].

Преимущественное образование 1,4-дициан-1-бутена (II) наблюдается при димеризации акрилонитрила на каталитических системах, содержащих рутений [38—47]. Кроме хлористого рутения, получившего наибольшее распространение, в качестве основного компонента катализатора могут быть использованы рутениевые соли минеральных и органических кислот или комплексные соединения рутения. Для ускорения реакции и подавления образования побочных продуктов некоторые авторы рекомендуют добавлять промоторы — соединения Cu, Ag, Pd, Cd, Sn, щелочных и щелочно-земельных металлов.

Важную роль в реакции играет водород. В отсутствие водорода димеризация акрилонитрила на рутениевых катализаторах практически не протекает. Роль водорода объясняют его участием в формировании гидридного комплекса рутения, который взаимодействует с акрилонитрилом, причем образуется цианэтильный комплекс $\begin{array}{c} > \text{Ru}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{CN} \end{array}$. Внедрение второй молекулы акрилонитрила по связи Ru—C приводит к дицианбутильному комплексу рутения $\begin{array}{c} > \text{Ru}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{CN} \end{array}$ — $\begin{array}{c} > \text{Ru}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CN} \end{array}$, который разлагается с выделением 1,4-дициан-1-бутена. Основная реакция сопровождается появлением довольно значительных количеств пропионитрила (около 50%) и адипонитрила (до 4%) — продуктов взаимодействия цианэтильного и дицианбутильного комплексов рутения с водородом [38].

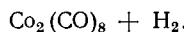
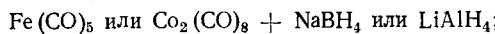
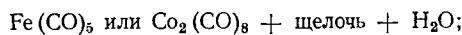
Исследование димеризации акрилонитрила на рутениевых катализаторах в атмосфередейтерия позволило предложить схему реакции, включающую промежуточное образование каталитически активного цианвинилигидридного комплекса рутения (VI) в результате внедрения металла по связи винильный углерод — водород. Взаимодействие комплекса (VI) со второй молекулой акрилонитрила приводит к димерному комплексу (VII), который разлагается с образованием 1,4-дициан-1-бутена и регенерацией катализатора [48]:



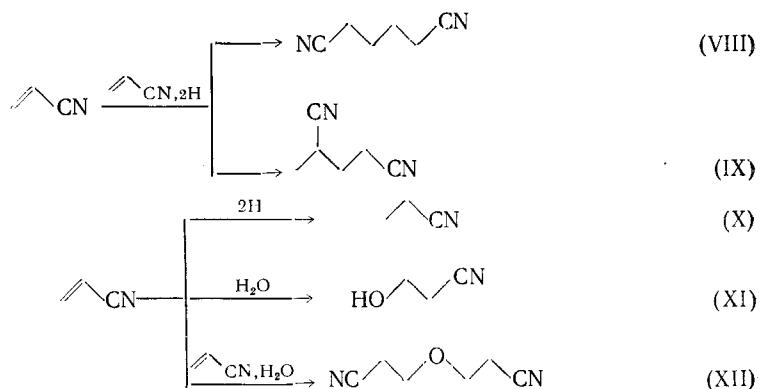
В отсутствие водорода, но с добавкой электронодонорных лигандов, образующих координационную связь с рутением (амины, карбоновые кислоты и их соли), преимущественно образуются продукты дегидродимеризации акрилонитрила — смесь геометрических изомеров 1,4-дициан-1,3-бутадиена [49]. Эквимолярные количества 1,4-дициан-1,3-бутадиена и пропионитрила получены при димеризации акрилонитрила в присутствии каталитических комплексов платины, включающих диэтиламинные лиганды: $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{Et}_2\text{NH})\text{Cl}_2$ и $\text{Et}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{Pt}(\text{Et}_2\text{NH})\text{Cl}_2$ [50].

Гидродимер акрилонитрила — адипонитрил (VIII) заслуживает особого внимания в связи с тем, что он является одним из мономеров в

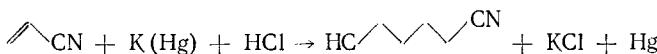
крупнотоннажном производстве нейлона-6,6. Кроме уже упоминавшегося процесса димеризации акрилонитрила на рутениевых катализаторах в атмосфере водорода, где адипонитрил образуется в качестве примеси к основному продукту (1,4-дициан-1-бутену) [38, 51—53], его можно получить в смеси с другим гидродимером — 2-метилглутаронитрилом (IX) — при димеризации акрилонитрила на каталитических системах трех типов, содержащих карбонилии железа и кобальта:



Реакцию рекомендуется проводить при температуре 110°С и давлении 80 атм в бензоле или метаноле с добавкой ингибитора полимеризации [54]. Во всех случаях кроме гидродимеров образуются значительные количества пропионитрила (X). В водных средах акрилонитрил частично реагирует с водой, давая этиленциангидрин (XI) и бис-цианэтиловый эфир (XII):



Хороший выход (90—100%) адипонитрила удалось получить при осуществлении димеризации акрилонитрила в присутствии комплексов $\text{Co}(\text{O})$, в частности $\text{Co}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$ [55]. Имеются сообщения о возможности селективной гидродимеризации акрилонитрила до адипонитрила с использованием амальгамы щелочного металла [56—58]:

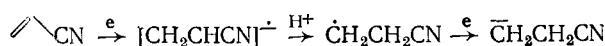


Этот метод хорошо известен, применяется в препаративном органическом синтезе, испытан на крупных опытных установках. На ход реакции большое влияние оказывает устойчивость промежуточно образующихся свободных радикалов, причем радикалы, генерирующиеся на поверхности амальгамы, более стабильны, чем находящиеся в растворе; поэтому в процессе не наблюдается полимеризации акрилонитрила. Выход адипонитрила в первых разработках составлял 60—62%, позднее был увеличен до 85—90% в расчете на прореагировавший акрилонитрил, и, наконец, более 95% адипонитрила удалось получить в полярном растворителе — ацетонитриле с добавкой воды и четвертичной аммониевой соли. Основная реакция сопровождается появлением небольших количеств пропионитрила [58].

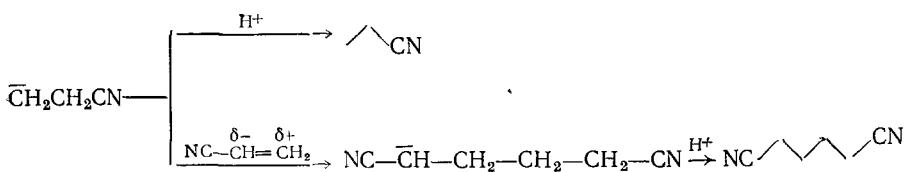
К недостаткам амальгамного метода гидродимеризации акрилонитрила следует отнести образование побочного продукта — хлорида щелочного металла и большой расход амальгамы. В связи с этим продолжаются работы по усовершенствованию амальгамного метода в направлении замены амальгамы калия на более дешевую амальгаму натрия, которая образуется в значительных количествах в качестве промежуточного продукта при получении хлора и каустической соды электролизом поваренной соли. Успешное завершение этих работ позволит объединить производство адипонитрила с электролизом поваренной соли и обеспечить получение недорогого адипонитрила.

Удобным методом синтеза димерных продуктов из исходных ненасыщенных соединений является метод прямой катодной гидродимеризации. Этот метод получил достаточно широкое развитие, а процесс катодной гидродимеризации акрилонитрила с образованием адипонитрила осуществлен в промышленном масштабе [58–60].

На первой стадии процесса на катоде образуется анион-радикал, который быстро трансформируется в карбанион:



При сравнительно высоких значениях pH водного раствора и высоких концентрациях акрилонитрила карбанион нуклеофильно присоединяется ко второй молекуле мономера, образуя димерный карбанион, который протонируется до адипонитрила. При низких значениях pH (менее 2) и низких концентрациях акрилонитрила (менее 10%) карбанион протонируется с образованием пропионитрила:



В безводных электролитах образуются высшие олигомеры акрилонитрила.

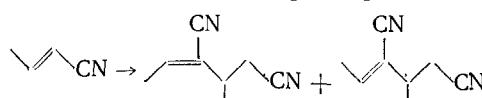
Для увеличения выхода адипонитрила и подавления образования побочных продуктов необходимо поддерживать концентрацию акрилонитрила в электролите выше 10%. С целью повышения электропроводности и растворимости акрилонитрила гидродимеризацию осуществляют в среде четвертичной аммониевой соли (*n*-толуолсульфонат тетраэтиламмония) или в смеси водного раствора фосфата калия с фосфатом тетраэтиламмония.

Реакция осуществляется при температуре 25–50°C на свинцовых или графитовых катодах при плотности тока 25–100 А/дм² (Pb) или 4–15 А/дм² (графит). Выход по веществу и по току достигает 90–93%.

Электрохимический метод синтеза адипонитрила успешно конкурирует с химическими методами, протекающими в более жестких условиях. В настоящее время промышленные и крупные опытные установки по электрохимической гидродимеризации акрилонитрила, действующие в США, Англии, Японии, Бельгии, ФРГ, производят более 170 000 т/г адипонитрила, причем единичная мощность установок доведена до 90 000 т/г.

2. Олигомеризация α (β)-алкил- α , β -ненасыщенных нитрилов

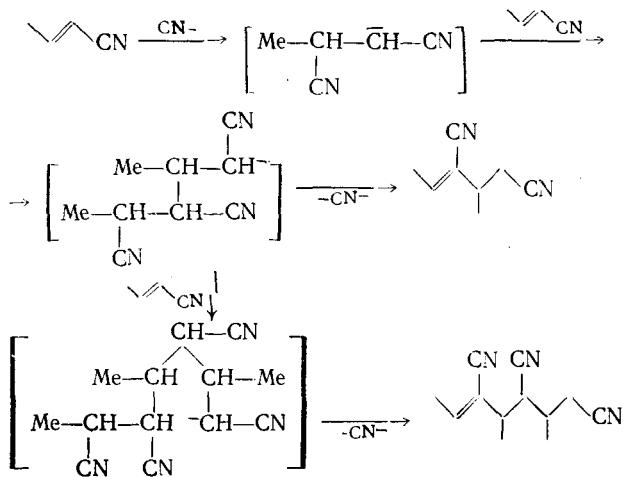
Вопросу олигомеризации замещенных в β -положении α , β -ненасыщенных нитрилов посвящено небольшое число работ. При изучении димеризации α , β -ненасыщенных карбонильных соединений и нитрилов на бинарных каталитических системах из соединений одно- и двухвалентной меди с изонитрилами, значительное внимание уделено димеризации кротононитрила, в результате которой образуется смесь геометрических изомеров 1,3-дициан-2-метил-3-пентена [5, 61]:



В отличие от акрилонитрила, димеризация кротононитрила легко протекает на системах закись меди — *трет*-бутил- или циклогексилизонитрил, не требуя присутствия протонодонорных растворителей (акрилонитрил в этих условиях полимеризуется). При 90°C уже через 1 ч

выход димеров кротононитрила на таких системах достигает 90% [61]. Ацетилацетонат, хлорид и окись меди тоже могут быть использованы для димеризации кротононитрила, но они менее активны. Интересно, что система соединение меди — изонитрил эффективны лишь в том случае, если заместитель в β -положении — первичный или вторичный алкил. Соединения с третичным алкилом или арильной группой в β -положении не димеризуются.

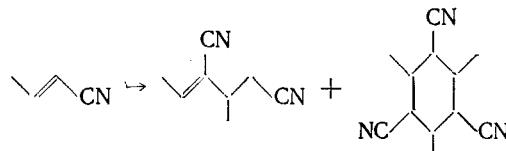
При олигомеризации кротононитрила на тетраалкиламмонийицидах, в частности на $(Et_4N)_3[Co(CN)_5]$ и $(Et_4N)_3[Co(CN)_5O_2]$ получен димер кротононитрила с выходом 52—54% и смесь тримеров с выходом 33%. Более активный акрилонитрил на катализаторах такого типа полностью полимеризуется. Механизм олигомеризации кротононитрила представлен следующим образом [62]:



Причину длительного (до 2 ч) индукционного периода при применении *трист*(тетраэтиламмоний)пентацианидов кобальта объяснить не удалось.

Кротононитрил олигомеризуется также при использовании еще одного нуклеофильного анионного комплекса одновалентного кобальта — N,N'-этилен-бис(салицилidenимиината)кобальта [63]. Применение этого комплекса в виде натриевой соли в диметилформамиде приводит к образованию димера — 1,3-дициан-2-метил-3-пентена (68%) и тримера — 1,3,5-трициан-2,4-диметил-5-гептена (20%). Акрилонитрил и в этом случае дает твердый полимер и лишь при добавлении *трет*-бутина (слабого донора протонов) образуется незначительное количество α -метиленглутаронитрила (выход димера акрилонитрила примерно в 50 раз меньше, чем димера кротононитрила). По мнению автора, акрилонитрил способствует превращению активного комплекса одновалентного кобальта в неактивное соединение двухвалентного кобальта.

В присутствии каталитической системы калий — бензилкалий при олигомеризации кротононитрила образуются димер — 1,3-дициан-2-метил-3-пентен и циклический тример — 1,3,5-трициан-2,4,6-триметилциклогексан [64]:



Реакцию проводят в избытке толуола или метилциклогексана при 110° С. Через час степень конверсии кротононитрила достигает 88,5%. Выход смеси *цис*- и *транс*-1,3-дициан-2-метил-3-пентенов (соотношение 67 : 33) составляет 20—23%, выход тримера — 67—75%. При замене калия на

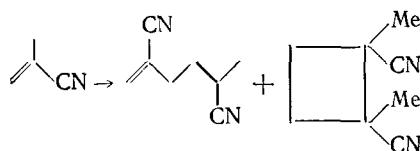
натрий при прочих равных условиях выход продуктов олигомеризации снижается до 30—35%, хотя соотношение димера и тримера остается неизменным.

Из представленного материала можно сделать вывод, что для проведения димеризации β -алкил- α,β -ненасыщенных нитрилов необходимо присутствие сильных нуклеофилов. Последние вызывают полимеризацию акрилонитрила, но для его димеризации могут применяться менее нуклеофильные катализаторы.

Олигомеризация метакрилонитрила посвящено несколько работ. В патентном описании [10], подробно рассматривающем процесс олигомеризации акрилонитрила, упоминается о возможности осуществления олигомеризации метакрилонитрила на каталитических системах из цинковых или кобальтовых солей трифторметансульфокислоты и триэтиламина, но отсутствуют данные о составе и выходе продуктов олигомеризации, а также о степени конверсии исходного мономера.

Изучена возможность получения α -метилен- δ -метиладиподинитрила (линейного димера метакрилонитрила) в присутствии смешанного катализатора, содержащего α - или β -нафтиламин и $NiCl_2$ [65]. Реакция осуществляется при температуре 220—230° С. Кроме основного продукта в этих условиях образуются небольшие количества циклического димера — 1,2-диметил-1,2-дицианцикlobутана и тримера, структуру которого авторы не приводят.

При нагревании метакрилонитрила в присутствии ингибиторов полимеризации образуется смесь α -метилен- δ -метиладиподинитрила с циклическими димерами — *цис*- и *транс*-1,2-диметил-1,2-дицианцикло-бутанами [66]:



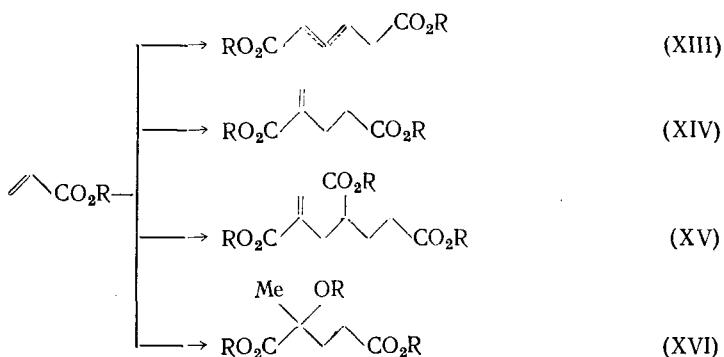
В продуктах реакции обнаружены также значительные количества тримера и высших олигомеров. С изменением температуры реакции соотношение олигомеров различного строения меняется в широких пределах. При 340° С на долю линейного димера приходится около 50% продуктов реакции, при 200° С в реакционной смеси преобладают циклические изомеры.

С очень небольшим выходом (2%) циклический димер метакрилонитрила образуется в результате фотодимеризации метакрилонитрила в присутствии одновалентной меди [3]. Хлористая медь, хорошо растворимая в исходном мономере, образует с ним координационное комплексное соединение, обеспечивая активацию двойной связи и способствуя замыканию цикла. Концентрация $CuCl$ в метакрилонитриле должна быть не ниже $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, в противном случае метакрилонитрил начинает полимеризоваться.

Таким образом, реакции олигомеризации ненасыщенных нитрилов позволяют получать в основном линейные димеры, состав которых зависит от используемого катализатора и выбранных условий реакции. Наилучшие результаты получены при применении электрохимического метода гидродимеризации ненасыщенных функциональных мономеров.

3. Олигомеризация алкиловых эфиров акриловой кислоты

В результате олигомеризации алкилакрилатов получаются в основном три изомера: Δ^2 - или Δ^3 -диалкилдигидромуконаты (XIII) и α -метилендиалкилглутарат (XIV). В некоторых случаях димеризация сопровождается образованием небольших количеств линейного тримера (XV) и α -алоксимиетилдиалкилглутарата (XVI):



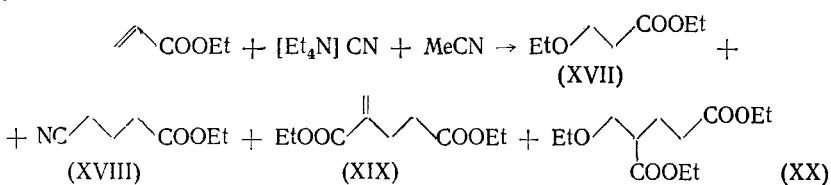
При использовании бинарных систем медь — изонитрил метилакрилат менее реакционноспособен, чем акрилонитрил, причем ощутимые результаты (выход димера 11%) получаются лишь на системе закись меди — изонитрил в присутствии протонодонорного растворителя. Без растворителя мономер очень медленно полимеризуется, а при замене закиси меди ацетилацетонатом меди или кобальта выход α -метилендиметилглутарата снижается до 1—2% [5].

Аналогичная картина наблюдается при использовании бинарных систем, состоящих из галогенидов алюминия или цинка и азотсодержащих оснований Льюиса. И в этом случае алкилакрилаты оказываются инертными. Если выход димера акрилонитрила на таких катализаторах превышает 50%, то метилакрилат в идентичных условиях дает лишь 5% α -метилендиметилглутарата [8].

Имеется ряд сообщений о возможности димеризации алкилакрилатов в присутствии фосфорорганических соединений [67—69]. В экспериментах, которые проводились с раствором этилакрилата в трет-бутиловом спирте в присутствии трифенилфосфина даже через две недели при 40°С наблюдалась очень низкая степень превращения исходного мономера в смесь α -метилендиэтилглутарата и Δ^2 -диэтилдигидромуконата [12].

С выходом 67% α -метилендиэтилглутарат получен при осуществлении димеризации этилакрилата в присутствии трибутилфосфина в ацетонитриле при 40—45°С [67]. С *трис*(карбетоксиэтил)фосфином выход диэфира несколько снижался, но был тоже достаточно высок (47%). Единственный побочный продукт в этих реакциях — тример, образующийся в небольших количествах.

Сложная смесь продуктов олигомеризации получается при использовании более активных катализаторов — тетраалкиламмонийцианидов [62]:



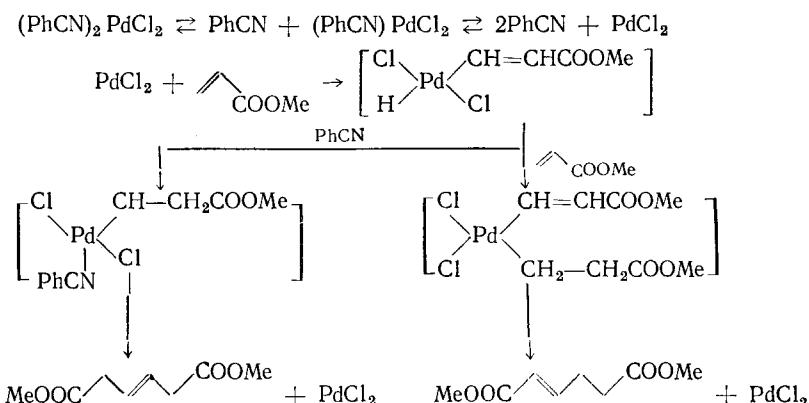
При охлаждении реактора до 5°С можно получить только (XVII) и (XX). Образование этих двух соединений показывает, что в условиях реакции из исходного продукта вытесняется этоксигруппа, с последующим присоединением ее по активированной двойной связи. Протон, необходимый для образования (XVII), получается при расщеплении тетраэтиламмоний-катиона по Гофману. Выход димера (XIX) очень невелик; (XVIII) образуется в результате присоединения ацетонитрила к олефину по реакции Михаэля, которую, по мнению авторов, катализируют этокси-анион (тетраэтиламмонийцианиды эту реакцию не катализируют).

Анионный комплекс — N,N'-этилен-бис-салицилидениминат кобальта способствует превращению этилакрилата в α -метилендиэтилглутарат с незначительной примесью тримера [63]. Через 10 ч конверсия исходно-

го мономера достигает 40%. Изучена анионная олигомеризация метил- и этилакрилата в присутствии метилата или этилата натрия в среде безводного метанола и этанола соответственно [70]. В обоих случаях при температуре кипения через 24 ч превращение мономеров составляет 80–90%; в продуктах реакции наряду с α -метилендиалкилглутаратом обнаружено соответствующее насыщенное алкооксипроизводное (XVI). Следует отметить, что в случае этилакрилата ненасыщенного димера получается больше, чем в случае метилакрилата.

Преимущественное образование Δ^2 -диметилдигидромуконата наблюдается при использовании в качестве катализаторов тригидратов треххлористого рутения или родия [71]. Реакцию рекомендуется проводить в метаноле или тетрагидрофуране. Для достижения высокого выхода димера в присутствии $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ достаточна температура 140° С, причем образование высших олигомеров не зафиксировано. Менее активен в этой реакции RuCl_3 , и 48% димера удалось получить лишь при 210° С. Неожиданным оказалось промотирующее влияние этилена, добавление которого позволяет снизить температуру реакции до 150° С и повысить выход димера до 56%. Правда, при этом в результате соолигомеризации этилена с метилакрилатом в продуктах реакции появляется небольшое количество метилового эфира 3-пентеновой кислоты.

Достаточно активными в реакциях димеризации алкилакрилатов проявили себя комплексы двухвалентного палладия [72, 73]. Очень удобен для этой цели легко растворимый, негигроскопичный дихлор-бис-бензонитрильный комплекс, катализирующий димеризацию метилакрилата по схеме:



При 113° С через 23 ч конверсия метилакрилата достигает 67%, а селективность по линейным димерам превышает 90%. Соотношение Δ^2 - и Δ^3 -изомеров в зависимости от условий реакции колеблется в пределах 50 : 50 \div 67 : 33 [72].

Высокая селективность процесса побудила исследователей искать пути повышения эффективности палладиевых катализаторов. Недостаточную конверсию алкилакрилатов (67%) относят за счет сравнительной быстрой потери активности дихлор-бис(бензонитрил)палладия [74].

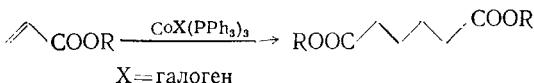
Оказалось, что добавление *n*-бензохинона не только предотвращает восстановительную дезактивацию катализатора, но и препятствует радикальной полимеризации мономера; степень превращения исходного мономера увеличивается до 75–92%, необходимая температура реакции снижается до 81° С. Высказано предположение о возможном образовании фенолятных комплексов палладия с продуктами превращения бензохинона, более активных, чем исходный комплекс [74].

Еще более сильное активирующее воздействие на каталитические комплексы PdCl_2 оказывает тетрафторборат серебра [75]. В зависимости от соотношения катализатор/ AgBF_4 скорость реакции димеризации метилакрилата увеличивается на 1–2 порядка, а селективность изменяется в пользу Δ^2 -диметилдигидромуконата. Аналогичное действие AgBF_4 оказывает и на дихлорфосфинпалладиевые комплексы — $(\text{PhP})_2\text{PdCl}_2$ и

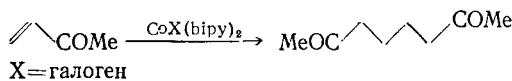
$(Bu_3P)_2PdCl_2$, которые в отсутствие этой добавки практически не катализируют димеризацию алкилакрилатов. Активированные комплексы особенно селективны, с их помощью удается получить практически чистый Δ^2 -изомер (примесь Δ^3 -диметилдигидромуконата не превышает 1–3%).

Предположительно тетрафторборат серебра способствует образованию свободных координационно-ненасыщенных центров в каталитическом комплексе в результате частичной диссоциации нейтрального лиганда, что подтверждается невозможностью активировать с помощью $AgBF_4$ комплексы, содержащие такие хелатирующие лиганды, как 1,2-бис(дифенилфосфино)этан и 1,2-N,N,N',N'-тетраметилдиаминоэтан.

В присутствии трифенилфосфиновых комплексов кобальта в протонных растворителях происходит восстановительная димеризация алкилакрилатов с образованием соответствующих диалкиладипатов:

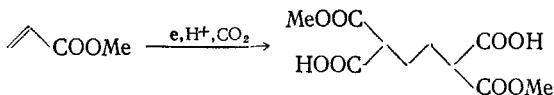


Гидродимеризация метилвинилкетона в 2,7-октандион успешно проходит на комплексах кобальта, содержащих бипиридильные лиганды [76]:



Высокой селективностью и хорошими выходами характеризуется электрохимическая гидродимеризация алкилакрилатов, протекающая исключительно по типу «хвост к хвосту» [61, 77]. Выход гидродимеров зависит от состава электролита и природы алкила в эфирной группе (снижается с ростом числа углеродных атомов). Так, в щелочном растворе выход гидродимера метилакрилата достигает 73%, а из этилакрилата образуется лишь 40% диэтиладипата; для увеличения выхода последнего до 75% требуется повышение электропроводности раствора с помощью четвертичных аммониевых солей. Получить гидродимер бутилакрилата электрохимическим путем вообще не удалось [77].

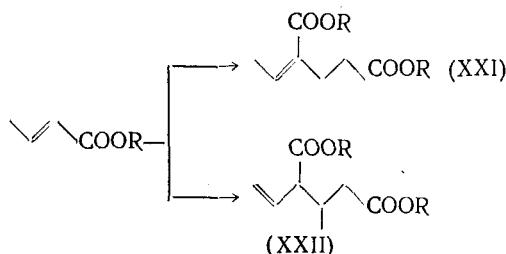
Очень интересный продукт – диметиловый эфир-1,4,4-бутантетракарбоновой кислоты с выходом до 47% удалось получить электровосстановлением метилакрилата в присутствии углекислого газа [78]:



Реакциям подобного типа следует придавать большое значение, так как они открывают еще одну возможность непосредственного использования углекислого газа в органическом синтезе.

4. Олигомеризация алкиловых эфиров кротоновой кислоты

В зависимости от катализатора олигомеризация алкилкротонатов протекает с образованием диалкиловых эфиров 2-метил-3(или 4)-пентен-1,3-дикарбоновой кислоты (XXI) и (XXII) соответственно:



Для этих реакций пригодны некоторые из катализитических систем, применяющихся для кротононитрила. На системе закись меди — циклогексилизонитрил алкилкротонаты образуют смесь *цис*- и *транс*-изомеров (XXI) с достаточно хорошим выходом (хотя и более низким, чем в случае кротононитрила) [61, 79]. При температуре 90°С выход димеров метилкротоната через 3 ч достигает 70% (соотношение *цис*- и *транс*-изомеров в смеси 80 : 20). Характерной особенностью является необходимость применять большой избыток циклогексилизонитрила по отношению к закиси меди. При замене циклогексилизонитрила на *трет*-бутилизонитрил реакция замедляется (через 12 ч выход димеров лишь 50%). Этилкротонат в этих условиях более инертен (через 14 ч даже при 100°С выход димеров не превышает 15%).

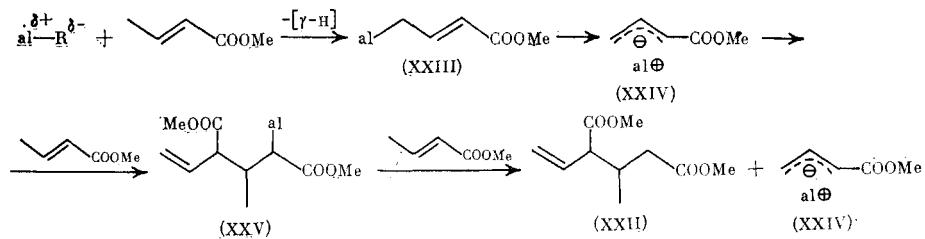
В присутствии тетраэтиламмонийцианида в ацетонитриле этилкротонат димеризуется с образованием 67% диэтилового эфира (XXI) [62].

Очень быстро и почти количественно этилкротонат димеризуется при 110°С на катализитической системе калий — бензилкалий в толуольном растворе [80]. В отличие от кротононитрила этилкротонат димеризуется в этих условиях очень селективно — 90% полученного продукта приходится на долю димера (XXI), причем содержание *цис*-изомера выше, чем в случае кротононитрила (81% вместо 67%).

При изучении олигомеризации метилкротоната на системах триметил- или триэтилалюминий — спартеин получена очень чистый диметиловый эфир (XXII) [81, 82]. На системе спартеин — изобутилалюминий образуется смесь (XXI) и (XXII) в соотношении 11 : 73 : 54 : 34 (в зависимости от используемого растворителя) с примесью 12–16% диастереомеров (XXII).

Смесь (XXI) и (XXII) в соотношении 97 : 3 : 69 : 31 получена при использовании катализического комплекса триэтилалюминий — триэтиламин, причем с увеличением продолжительности реакции содержание димера (XXI) повышается при одновременном уменьшении количества (XXII); это говорит о том, что димер (XXI) образуется в результате изомеризации соединения (XXII). Следует отметить, что акрилонитрил и метилметакрилат на таких катализитических системах полностью полимеризуются.

Экспериментами с дейтерированным в α - и γ -положении метилкротонатом авторы показали, что реакция инициируется отрывом кислотного γ -протона в метилкротонате каталитическим комплексом и предложили следующую схему реакции, где al — остаток Et_2Al — спартеин:

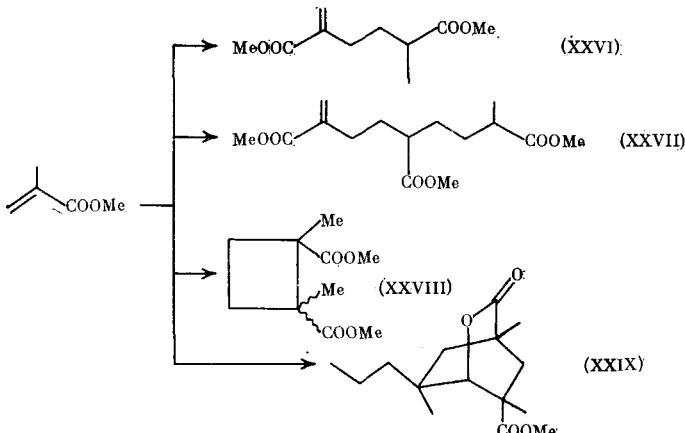


В результате отрыва γ -протона образуется промежуточный комплекс (XXIII), который может иметь делокализованную структуру (XXIV). Этот комплекс атакует молекулу метилкротоната с образованием продукта присоединения (XXV), переходящего в димер (XXII) с регенерацией активного комплекса (XXIV).

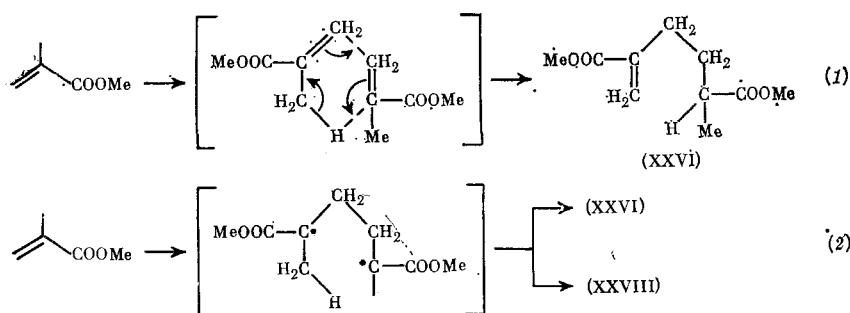
5. Олигомеризация алкилметакрилатов

Как известно, эфиры метакриловой кислоты, и прежде всего метилметакрилат, широко используются в производстве пленкообразующих полимеров. Появление олигомеров различной структуры в ходе полимеризации метакрилатов побудило исследователей изучить условия и механизм образования олигомеров во время термической обработки ал-

киловых эфиров метакриловой кислоты. Доказана вероятность образования следующих олигомеров метилметакрилата: диметилового эфира 1-метилен-4-метиладипиновой кислоты (XXVI), триметилового эфира 1-нonen-2,5,8-трикарбоновой кислоты (XXVII), диметиловых эфиров *цикло*- и *транс*-1,2-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (XXVIII) и циклического тримера — метилового эфира 4,6,7- trimethyl-3-оксо-7-пропил-2-оксабицикло[2.2.2]октан-6-карбоновой кислоты (XXIX):



В одной из ранних работ [66] показано, что при нагревании метилметакрилата в течение 12 ч при 225°C получаются в основном линейный димер (XXVI) и линейный тример (XXVII). Эти же продукты получены термической олигомеризацией метилметакрилата при 100, 120 и 130°C [83] (напомним, что значительную часть продуктов реакции метакрилонитрила в этих условиях составляют циклические димеры). Рассматриваются два возможных механизма димеризации — «ен-енофильный» (1) и бирадикальный (2):



Предполагается [83], что в последнем случае в ходе реакции происходит обрыв цепи и диспропорционирование бирадикала с образованием линейного димера (XXVI), и лишь очень небольшая часть циклизуется в тетразамещенный циклобутан (XXVIII).

Однако на основании изучения кинетики этого процесса сделан вывод, что образование (XXVIII) согласуется с механизмом бирадикального инициирования, в то время как линейные димер и тример получаются по «ен-енофильному» механизму [84].

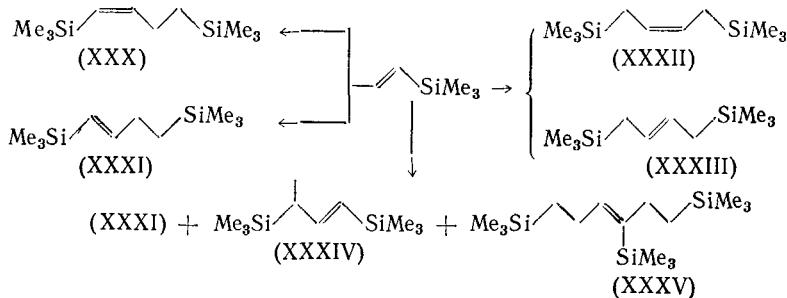
Тример метилметакрилата, полученный под действием диэтилалюминийхлорида в присутствии 2,2'-азоизобутиронитрила в качестве инициатора, идентифицирован как бициклический лактон (XXIX) [85].

6. Олигомеризация винильных соединений кремния

Впервые об олигомеризации винильных соединений кремния с образованием ди-, тетра- и октамеров упоминалось в связи с изучением полимеризации этих мономеров [86, 87]. Целенаправленный синтез ли-

нейных димеров винилтритиометил- и винилтриэтилсиланов осуществлен в 1961 г. путем взаимодействия мономеров с триизобутилалюминием [88]. Работы в этом направлении в течение ряда лет не проводились, и лишь недавно появились сообщения о результатах изучения олигомеризации винилсиланов в присутствии металлокомплексных систем [89, 90].

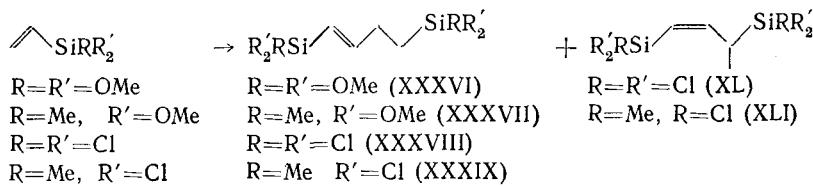
Исследованы трехкомпонентные системы, состоящие из соединений никеля, кобальта или титана, алюминийорганического восстановителя и трифенилфосфина или трифенилстибина в качестве электронодонорной добавки. Соединения никеля и кобальта использовались в виде хелатов, а титана — в виде тетрабутооксититана. На таких металлокомплексных катализаторах винилтритиометилсиланы образуют в основном *бис*-силилзамещенные бутены с разной конфигурацией и разным положением двойной связи:



На системе, приготовленной действием триэтилалюминия на 8-оксихинолят кобальта в присутствии трифенилфосфина, винилтритиометилсилан димеризуется с образованием 1,4-*бис*(триметилсилил)-*цис*-1-бутена (XXX) с выходом 30% в расчете на прореагировавший мономер. Замена трифенилфосфина на трифенилстибин приводит к получению *транс*-изомера (XXXI) с тем же выходом. Металлокомплексная система из ацетилацетоната никеля, триэтилалюминия и трифенилфосфина в отсутствие растворителя не проявила катализической активности по отношению к винилсиланам, однако использование дихлорэтилена в качестве растворителя привело к образованию смеси (XXXII) и (XXXIII) в соотношении 1:1 с выходом 86%. При замене алюминийорганического восстановителя на трихлорсилан получается димер (XXX) с выходом 30%.

Если никелевые и кобальтовые катализаторы позволяют получать только неразветвленные димеры винилтритиометилсилана, то система из тетрабутооксититана, триэтилалюминия и трифенилфосфина способствует образованию паряду с линейным димером (XXXI) разветвленного димера — *транс*-1,3-*бис*(триметилсилил)-3-метил-1-пропена (XXXIV). Кроме того, отмечено образование линейного тримера — 1,3,6-*трис*(триметилсилил)-3-гексена (XXXV). Олигомеры образуются в соотношении (XXX) : (XXXIV) : (XXXV) = 2 : 3 : 1. Следует отметить, что титановая система — единственная, на которой удалось зафиксировать образование тримера винилтритиометилсилана.

Изучена олигомеризация винилтритиометокси-, винилметилдиметокси-, винилтрихлор- и винилметилдихлорсиланов на системе из тетрабутооксититана, триэтилалюминия и трифенилфосфина при температуре 100–120°C (время контакта 6–10 ч) [90]:



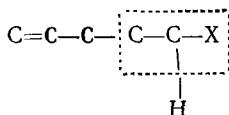
Димеризация метоксипроизводных винилсиланов протекает с высокой селективностью. *транс*-Изомеры (XXXVI) и (XXXVII) получаются с выходом до 80% при степени конверсии мономеров 49%. Хлорзаме-

щенные винилсиланы димеризуются на титановой системе менее активно. Винилтрихлорсилан образует смесь *цик*- и *транс*-изомеров (XXXVIII) и (XL) в соотношении 1 : 1; выход 35% при степени конверсии мономера 42%. Смесь димеров винилметилдихлорсилана (XXXIX) и (XLI) в соотношении 1 : 2 получается с таким же выходом (35%).

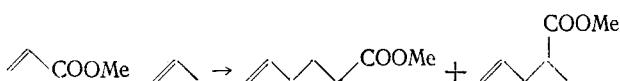
III. СООЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

1. Соолигомеризация с олефинами

На ранних этапах исследования винильные мономеры с функциональными группами подвергали высокотемпературному (200–300° С) термическому взаимодействию с олефинами [91, 92]. Было изучено поведение большого числа енофилов (акрило- и метакрилонитрил, метиловые эфиры акриловой и метакриловой кислот, акриловая кислота и др.) с пропиленом, бутенами, изобутиленом и некоторыми высшими олефинами [91]. Во всех случаях в результате реакций получаются аддукты типа:



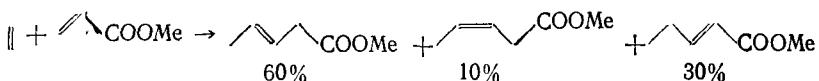
(выделенные атомы С–С) указывают первоначальное положение двойной связи в олефине, Н – мигрировавший атом водорода, С–С–Х – скелет енофилла с активирующей функциональной группой Х (CN, COOR и др.). Более высокий выход аддуктов (до 49%) достигается при использовании 1,1-дизамещенных этиленов, например изобутилена, а в случае нормальных олефинов выход резко снижается (до 18% для пропилена и 4% для 2-бутена). К тому же при использовании нормальных олефинов наблюдается образование разветвленного аддукта, количество которого возрастает с ростом числа углеродных атомов в олефине [92].



При содимеризациии метилакрилата с *n*-гептеном-1 количество разветвленного аддукта составляет 25% от суммы аддуктов.

Применение катализаторов позволяет проводить содимеризацию в более мягких условиях. В присутствии хлорида рутения метилакрилат реагирует с избытком этилена при 150° С, образуя смесь содимеров (эфиры 3-пентеновой кислоты, выход 47%) и эфиров кислот, содержащих семь (12%) и девять (9%) атомов углерода [71]. В продуктах реакции найдены также димер метилакрилата (выход 23%) и бутен. Такие же продукты были получены на хлориде родия при 120° С.

Три изомерных продукта содимеризации этилена с метилакрилатом с суммарным выходом 47% в расчете на прореагировавший метилакрилат образуются в присутствии дихлор-бис(бензонитрил)палладия при 105° С [72]:



Аналогичная смесь, но с меньшим выходом получена при использовании в качестве катализатора комплекса $[C_2H_4PdCl_2]_2$ [93].

Особенно благоприятное действие на реакции такого рода оказывают кислоты Льюиса, позволяющие снизить температуру реакции до 25°С и даже ниже [94–99]. Исследовано каталитическое действие большого числа таких соединений: BF_3 , BCl_3 , BBr_3 , SbCl_5 , TiCl_4 , SnCl_4 , AlCl_3 , алкилалюминийхлориды (EtAlCl_2 , Et_2AlCl , Et_3Al , $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_5$, Me_2AlCl

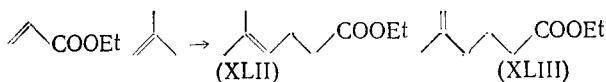
и др.). Выбор катализатора зависит от реакционной способности енофилла. Эфиры кислот, в том числе акрилаты и кротонаты, требуют применения более сильных кислот Льюиса — AlCl_3 или EtAlCl_2 . Значительно более реакционноспособные альдегиды и кетоны, в частности акролеин и кротоновый альдегид, успешно реагируют с олефинами в присутствии более слабых кислот Льюиса — ZnCl_2 , Me_2AlCl . Применение алкилалюминийхлоридов позволяет избежать инициируемых протонами побочных реакций (полимеризация олефина, изомеризация двойной связи в олефине и в продуктах соолигомеризации).

Результаты соолигомеризации винильных мономеров с функциональными группами и олефинов зависят не только от активности енофилла, но и от строения олефина. Найден следующий ряд активности олефинов в реакциях соолигомеризации, катализируемых кислотами Льюиса: 1,1-ди- \rightarrow три- \rightarrow тетра- \gg моно- \rightarrow 1,2-дизамещенные этилены [98]. Вследствие недостаточной реакционной способности длинноцепных олефинов, например октена-1, даже присутствие сильной кислоты Льюиса AlCl_3 оказывается неэффективным при взаимодействии таких олефинов с акрилатами. В этих случаях положительное влияние оказала добавка NaCl и KCl к AlCl_3 , позволившая получить содимер метилакрилата с октеном-1 — метиловый эфир 5-ундеценовой кислоты с выходом 40%. Примесь разветвленного эфира не превышает 4% [96].

Пока удовлетворительной трактовки механизма реакций соолигомеризации винильных функциональных мономеров с олефинами на кислотах Льюиса исследователи не дали. Согласно предварительной оценке, взаимодействие олефина с енофилом протекает через стадию образования комплекса енофилла с кислотой Льюиса по отрицательно заряженому атому кислорода или азота в молекуле енофилла. Активированная молекула подвергается атаке другим реагентом смеси с образованием аддукта [99].

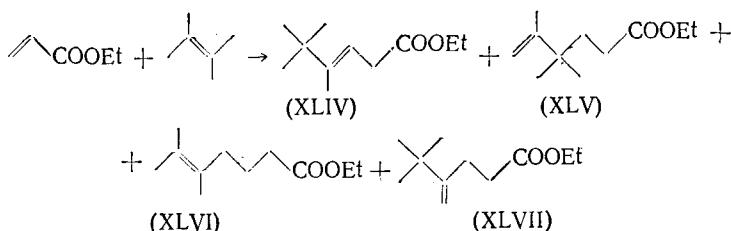
Состав образующихся продуктов соолигомеризации зависит не только от структуры исходных мономеров, но и от условий реакции. В некоторых случаях результаты, полученные разными авторами, изучавшими поведение одних и тех же соединений в идентичных условиях, оказались противоречивыми. Так, в работе [100] указано, что в результате соолигомеризации метилакрилата с олефинами на AlCl_3 получаются соответствующие замещенные циклобутаны. Однако другой автор [95] на том же катализаторе получил линейные аддукты метилакрилата с олефинами (2-этил-1-бутеном и метил-1-пентеном).

Образование линейных соолигомеров этилакрилата с изобутиленом в присутствии AlCl_3 зафиксировано в работе [94]. Состав получаемых при этом продуктов сильно зависит от реакционной среды. В смеси дихлорэтана с нитрометаном образуются этиловые эфиры 5-метил-4-гексеновой ((XLII)) и 5-метиленгексановой кислоты (XLIII) в соотношении 8 : 1.



В сухом бензоле получается только изомер (XLIII).

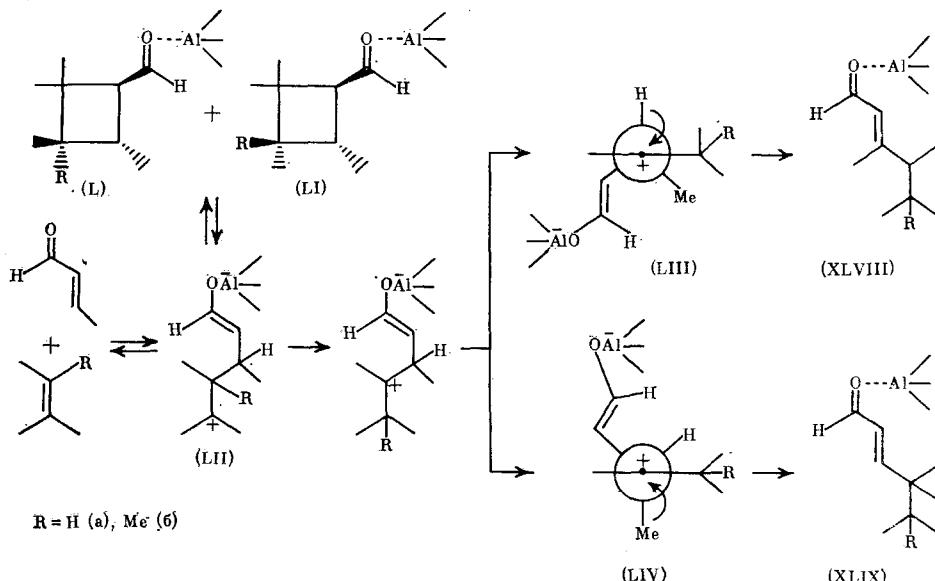
Взаимодействие этилакрилата с 2,3-диметил-2-бутеном в смеси дихлорэтан — нитрометан привело к образованию четырех содимеров в соотношении (XLIV):(XLV):(XLVI):(XLVII)=44:34:12:10.



В сухом бензоле эти мономеры реагировали более селективно с образо-

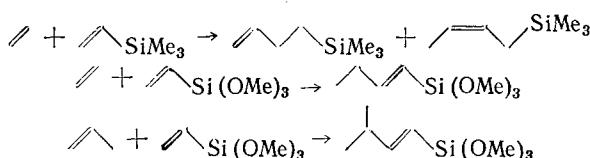
ванием (XLV) (в продуктах реакции найдены лишь следовые количества других изомеров).

Взаимодействием α,β -ненасыщенных альдегидов и кетонов с олефинами в присутствии EtAlCl_2 получены линейные и циклические продукты, состав которых сильно зависит от температуры реакции [97]. Например, при 0°C в бензоле взаимодействие кротонового альдегида с 2-метил-2-бутеном приводит к образованию 63% содимера (XLVIIIa) и 17% содимера (XLIXa). При -80°C получена смесь 81% циклобутана (La), 7% циклобутана (LIIa), 10% содимера (XLVIIIa) и 2% (XLIXa) с суммарным выходом 77%. Предполагается, что реакция протекает через стадию образования промежуточного цвиттер-иона (LIIa).



При замене 2-метил-2-бутена на 2,3-диметил-2-бутен картина несколько изменилась. При 25°C зафиксировано только образование содимера (XLIXб) с выходом 69 %. В интервале температур от -80 до -40°C получен циклобутан (Lб) с выходом 60 % и содимер (XLIXб) с выходом 22 %. Отсутствие (XLVIIIб) объясняют сильным стерическим взаимодействием между метильной и трет-бутильной группами в конформере (LIIIб).

Винилтритметил- и винилтритметоксисиланы реагируют с этиленом и пропиленом в присутствии катализитических систем, состоящих из соединений кобальта или титана, трифенилфосфина и триэтилалюминия в мольном соотношении 1 : 1 : 4, с образованием соответствующих содимеров [101]:



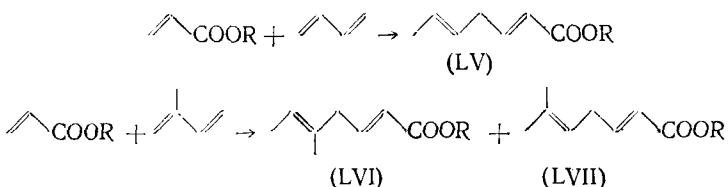
При 120°C и времени контакта 8—9 ч выход содимеров винилтритметилсилана с этиленом достигает 50 % при степени конверсии мономеров 65 %. Содимер винилтритметоксисилана с этиленом получен с выходом 36 % при степени конверсии мономера 80 % на катализаторе, содержащем тетрабутиксититан, трифенилфосфин и триэтилалюминий.

При взаимодействии триметоксисилана с пропиленом выход димера не превышает 28 %, а степень конверсии мономера — 31 %.

Во всех описанных реакциях наряду с содимерами образуются 10—25 % продуктов линейной димеризации винилсиланов; димеризация α -олефинов не наблюдается.

2. Соолигомеризация алкиловых эфиров α , β -ненасыщенных карбоновых кислот с диенами и триенами

Соолигомеризация с диенами изучена довольно подробно. В ранних работах, посвященных исследованию соолигомеризации алкилакрилатов с 1,3-бутадиеном и изопреном, получены соответствующие линейные диены, которым приписаны структуры алкиловых эфиров 4,6-гептадиеновой и 6-метил-4,6-гептадиеновой кислот соответственно [102—104]. Однако впоследствии показано, что на самом деле образуются алкиловые эфиры 2,5-гептадиеновой (LV) или 5-метил- (LVI) и 6-метил-2,5-гептадиеновой (LVII) кислот [105]:



С использованием ацетилацетоната кобальта и триэтилалюминия в качестве катализитической системы выход соолигомеров бутадиена с алкилакрилатами составляет 20—30%, в случае изопрена — 35—45%. В продуктах реакции обнаружены эфиры 3,5-гептадиеновой кислоты (2—3%) и олигомеры с более высокой молекулярной массой.

Найдены условия содимеризации изопрена с метилакрилатом, позволяющие получить смесь *цикло*- и *транс*-6-метил-2,5-гептадиеновых кислот с выходом 70—80% в расчете на прореагировавший метилакрилат при степени конверсии изопрена 70—80% и метилакрилата 90—95% на катализитических системах, включающих ацетилацетонат двухвалентного кобальта, органоалюминиевый восстановитель и электронодонорный модификатор [106]. В качестве восстановителей кроме триэтилалюминия, получившего наибольшее распространение, использовались *трист*-(3-метил-4,6-гептадиенил)алюминий и *трист*(циклогексенилэтил)алюминий, поскольку они не воспламеняются при контакте с воздухом и водой и обеспечивают более высокий выход соолигомеров. Лучшими модификаторами оказались трифенилfosфин, трифенилстибин и трифеноксистибин. Соотношение *цикло*- и *транс*-изомеров ($\sim 2:1$) не зависит от катализатора и условий реакции. В продуктах реакции найдены небольшие количества (2—5%) циклоаддукта — метилового эфира 3-циклогексен-1-карбоновой кислоты. Содержание высших олигомеров не превышало 2—5%.

Очень подробно исследовано поведение 1,3-диенов и алкилакрилатов в присутствии железосодержащих комплексных катализаторов [107—113]. На системах из ацетилацетоната железа и триалкилалюминия в результате соолигомеризации 1,3-бутадиена с метилакрилатом образуется смесь метиловых эфиров 2,5-гептадиеновой (LV) и 3,5-гептадиеновой (LVII) кислот с преобладанием первого (80—87%), причем соединение (LVIII) образуется в результате изомеризации эфира (LV), которую в некоторых случаях удавалось предотвратить [107, 108]; кроме того, найдены незначительные количества метиловых эфиров 4,6-гептадиеновой и 3-циклогексен-1-карбоновой кислот (LIX). Общий выход содимеров не превышает 34—35% в расчете на исходный метилакрилат. Оптимальный интервал температур 60—90°C, так как при более низких температурах конверсия исходных мономеров незначительна, а при более высоких начинает преобладать циклодимеризация. Соотношение исходных реагентов мало влияет на выход целевых продуктов, в то время как соотношение Al : Fe существенно сказывается на селективности процесса. Большой эффект оказывает добавка сильных электронодонорных соединений — аминов, фосфинов, фосфитов, повышающих активность катализатора. Как правило, присутствие этих лигандов в реакционной среде способствует образованию цикличес-

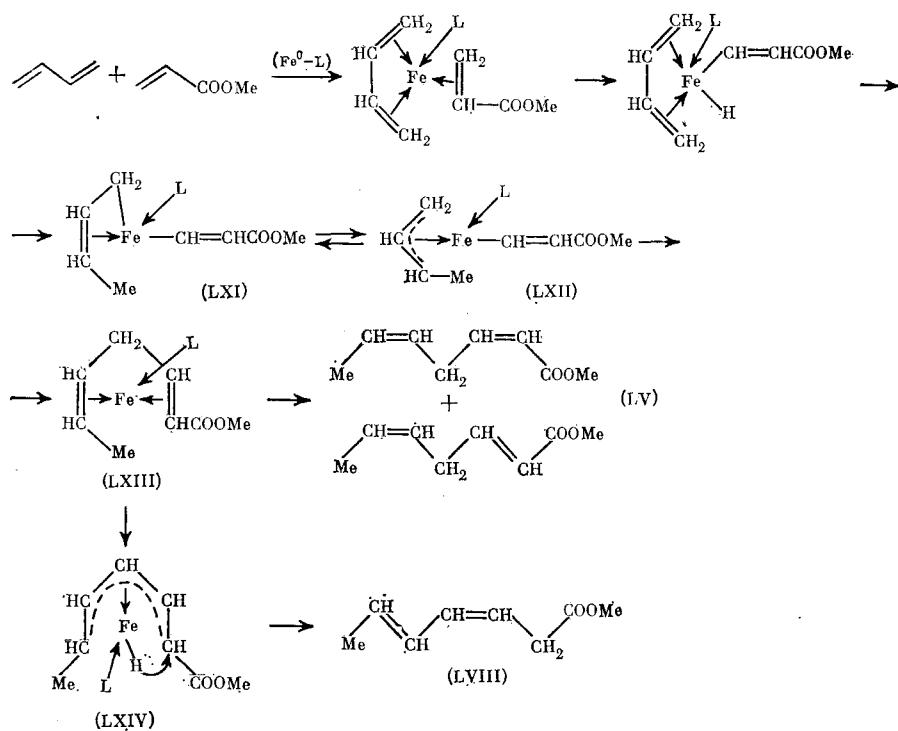
ского димера. Лучшие выходы линейных содимеров получены при использовании трифенилстибина Ph_3Sb и трифенилантимонита $(\text{PhO})_3\text{Sb}$ [109].

Изменить степень конверсии и направление содимеризации в сторону образования того или иного продукта можно и с помощью растворителей. В бензольном растворе конверсия мономеров достигает 95—100%, однако большая часть их превращается в высшие олигомеры, а выход содимеров колеблется в пределах 10—50% в зависимости от модификатора. Очень высока селективность содимеризации при использовании простых эфиров в качестве растворителей. В этом случае выход геометрических изомеров метиловых эфиров 2,5-гептадиеновой кислоты достигает 100% в расчете на прореагировавший метилакрилат, однако конверсия мономеров падает до 45—55% [109]. Сочетание хлористого метилена (растворитель) с пиридином (донор электронов) позволяет получить практически чистый (93,6%) циклический содимер (LIX).

Высокую селективность реакции в простых эфирах, особенно в тетрагидрофуране, авторы объясняют тем, что простой эфир, будучи активным двухэлектронным лигандом, создает стерические препятствия для подхода молекул содимеров к металлу в то время, как пространственно менее затрудненные молекулы мономеров координируются без особых затруднений.

Изучено влияние добавок ацетилацетонатов меди, кобальта, никеля, марганца и редкоземельных элементов La, Ce, Eu, Tb, Dy и Sm на активность и селективность действия катализитической системы $\text{Fe}(\text{acac})_3-\text{Sb}(\text{Ph})_3-\text{Al}(\text{Et})_3$ [110]. За исключением $\text{Sm}(\text{acac})_3$, вызвавшего повышение выхода продуктов соолигомеризации на 12,5%, производные других элементов не только отрицательно повлияли на выход соолигомеров, но и способствовали появлению наряду с эфирами 2,5-гептадиеновой кислоты эфира сопряженной 3,5-гептадиеновой кислоты и циклического аддукта (LIX). В зависимости от природы добавляемого металла и его количества можно получить сопряженный эфир или циклический аддукт в практически чистом виде (98,5—100%), но с небольшим выходом.

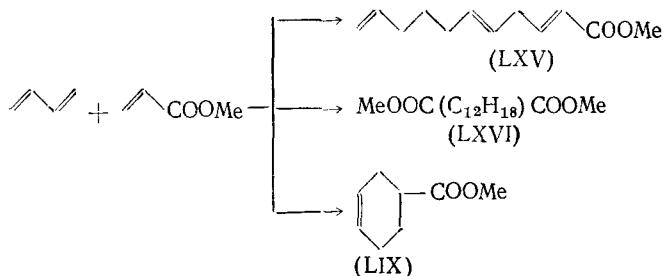
Эксперименты с дейтерированными мономерами позволили предложить следующую схему содимеризации [107, 111, 112]:



Взаимодействие бутадиена с метилакрилатом включает стадию окислительного присоединения метилакрилата к атому железа, приводящую к гидридному комплексу (LX), внутри которого протон переносится на активированную молекулу бутадиена; в результате изомеризации образуется σ,π -аллильный комплекс (LXII). Последующее сдваивание координированных лигандов приводит к образованию нового промежуточного комплекса (LXIII); в избытке мономеров последний распадается с образованием стереоизомерных метиловых эфиров 2,5-гептадиеновой кислоты (LV) и исходного комплекса. В бензольном растворе (вместо тетрагидрофуранового) конечным продуктом реакции является изомер с сопряженными двойными связями (LVIII), образование которого идет через гидридный комплекс (LXIV). Малая селективность процесса образования содимеров в бензольном растворе объясняется участием образовавшегося сопряженного эфира в дальнейших превращениях, приводящих к высшим олигомерам.

Соолигомеризация эфиров акриловой и метакриловой кислот с избытком 1,3-диенов в присутствии комплексов нульвалентного никеля приводит к иным продуктам, образующимся из двух и более молекул исходных мономеров. Катализатор готовят восстановлением ацетилацетоната (или других солей) никеля алюмоорганическим восстановителем в присутствии бутадиена и электронодонорного фосфорорганического модификатора (фосфина или фосфита) с добавкой инертного разбавителя — бензола, толуола или других углеводородов [114, 115].

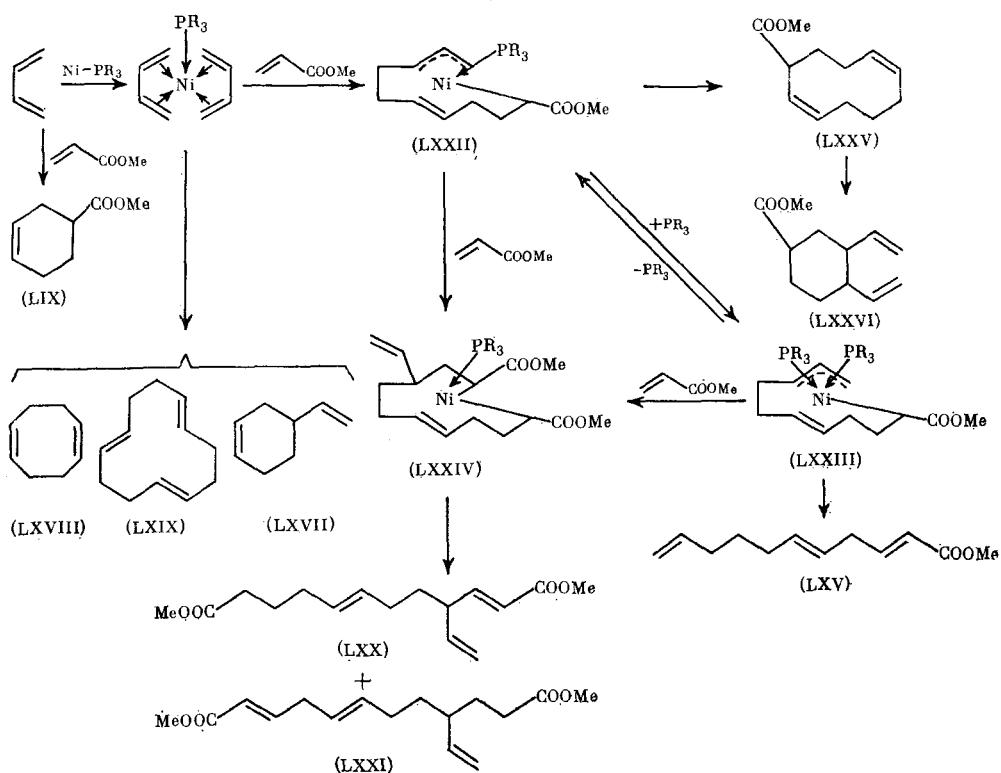
Данные по составу продуктов соолигомеризации противоречивы. Так, в работе [115] указывается, что соолигомеризация метилакрилата с 1,3-бутадиеном при 120—165°С приводит к образованию метиловых эфиров 2,5,10-ундекатриеновой (LXV) и 3-циклогексен-1-карбоновой (LIX) кислот, а также диметилового эфира додекатриендикарбоновой кислоты (LXVI) с выходом 40,3, 8,2 и 46,5% соответственно:



Авторы работ [116, 117] в тех же условиях получили смесь, содержащую метиловый эфир 2,5,10-ундекатриеновой кислоты (LXV), 4-винилциклогексен (LXVII), 1,5-циклооктадиен (LXVIII), *транс*-, *транс*-*транс*-1,5,9-циклододекатриен (LXIX), метиловый эфир 3-циклогексен-1-карбоновой кислоты (LIX), метиловые эфиры 4-винил-2,7- (LXX) и 4-винил-7,10-додекадиеновой (LXXI) кислот. Выход (LXV) колебался в пределах 15—25%.

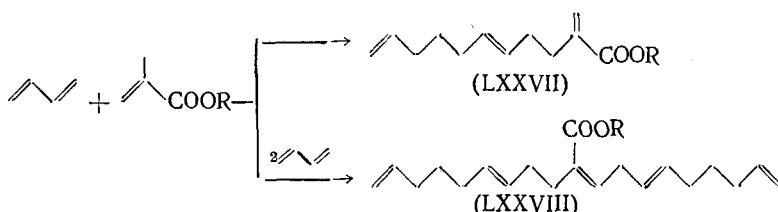
Проведены широкие исследования влияния структуры электроно-донарных модификаторов, органоалюминиевых восстановителей и растворителей на выход и состав продуктов соолигомеризации метилакрилата с бутадиеном [116]. Наибольший выход эфира 2,5,10-ундекатриеновой кислоты (LXV) (75%) получен на катализаторе, состоящем из ацетилацетоната никеля, трифенилfosфина и *tris*-(3-метил-4,6-гептадиенил)алюминия в соотношении 1 : 2 : 4. Трифенилfosфит и *tris*-(β -этоксиэтил)fosфит направляют реакцию в сторону образования (LXX) и (LXXI), содержание которых в продуктах реакции достигает 87 и 83% соответственно при общем выходе соолигомеров 96% [117]. Оптимальным для синтеза (LXV) является температурный интервал 120—160°C; максимальные выходы эфиров винилдодекаидиеновых кислот получаются в пределах 40—80°C в зависимости от структуры активатора. Наиболее подходящие растворители — толуол, бензол, гексафтфорбензол.

Авторы предложили следующую схему соолигомеризации [116, 117]:



На первой стадии бутадиен и метилакрилат, координируясь на атоме нульвалентного никеля, образуют координационно-ненасыщенный σ,π -комплекс никеля (LXXII), который в зависимости от температуры может дать два 18-электронных комплекса (LXXIII) и (LXXIV). При повышенной температуре более устойчив комплекс (LXXIII), дающий эфир 2,5,10-ундекатриеновой кислоты (LXXV). Внедрение метилакрилата по связи π -аллил—Ni при более низкой температуре ведет к необратимому превращению комплекса (LXXIII) в σ,σ -комплекс (LXXIV), преобразующийся в изомерные эфиры винилодекадиеновых кислот (LXX) и (LXXI). Образование метилового эфира 3,4-дивинилциклогексан-1-карбоновой кислоты (LXXVI) можно представить как процесс, протекающий через стадию образования циклосоолигомера (LXXV) с последующей перегруппировкой его по Коупу в эфир (LXXVI).

Многочисленные исследования влияния различных факторов на процесс соолигомеризации 1,3-бутадиена с эфирами метакриловой кислоты на никелевых катализаторах показали, что образуются три основных продукта: алкиловый эфир ундека-1,5,10-триен-2-карбоновой кислоты (LXXVII) и два изомерных алкиловых эфира nonадека-1,6,9,13,18-пентаен-10-карбоновой кислоты (LXXVIII) [118]:



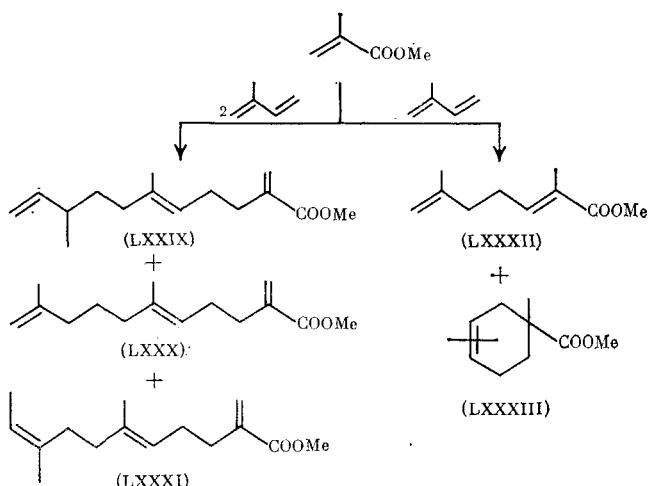
При 50°С на каталитической системе из ацетилацетоната никеля и триэтилалюминия без активатора выход (LXXVII) достигает 24%,

(LXXXVIII) — 54 %. Повышение температуры способствует образованию продуктов циклизации бутадиена — 1,5-циклооктадиена и 1,5,9-циклогодекатриена.

Нельзя сказать, что все полученные данные очень четко отражают влияние структуры электронодонорных лигандов на ход соолигомеризации бутадиена с алкилметакрилатами, поэтому выводы авторов можно принять с некоторой натяжкой. Они считают, что фосфины тормозят соолигомеризацию. Фосфиты, особенно *трис*-(*o*-бифенилил)fosfit, благоприятствуют образованию 1,5-циклооктадиена (выход до 60%). Триморфолидофосфит способствует получению (LXXXVIII) с неплохим выходом (69 % через 120 ч при 20° С). В присутствии трифенилфосфина в аналогичных условиях этот соолигомер удалось выделить в количестве 62 %. Значительный выход (LXXXVIII) (79—87 %) получен в присутствии трифенилстибина. Этот лиганд, как и трифениларсцин, более активен и селективен, чем трифенилфосфин (с трифениларсцином удалось добиться выхода метилового эфира нонадека-1,6,9,13,18-пентаен-10-карбоновой кислоты (LXXXVIII) 93 %). Очень высокие выходы (LXXXVIII) — до 88—92 % — получены при использовании в качестве лиганда пиридина. Менее активны его метил-, метокси- и хлорпроизводные.

Изучено влияние природы никелевых соединений на результаты соолигомеризации 1,3-бутадиена с метакрилатами [118]. В присутствии катализитических систем, содержащих ион хлора, соолигомеризация не протекает. Хорошие результаты получены при замене ацетилацетоната никеля на растворимые в бензоле никелевые соли лауриновой, пальмитиновой и некоторых других органических кислот.

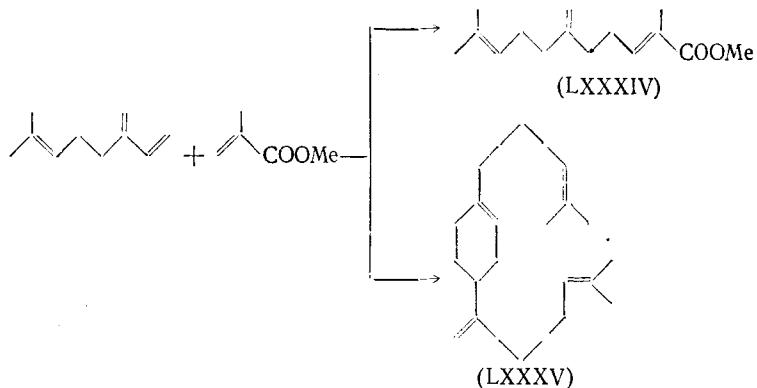
Исследована соолигомеризация метилметакрилата с изопреном и мирценом на гомогенном никелевом катализаторе (ацетилацетонат никеля, восстановитель — этоксидиэтилалюминий) [119]. С изопреном на таком катализаторе образуются три основных продукта: метиловые эфиры *транс*-6,9- и *транс*-6,10-диметил-2-метилен-5,10-ундекадиеновых кислот (LXXIX), (LXXX) и метиловый эфир 5-*транс*-9-*цик*-6,9-диметил-2-метилен-5,9-ундекадиеновой кислоты (LXXXI) в соотношении 4 : 1 : 2 с суммарным выходом 61 % в расчете на превращенный изопрен [119]. В продуктах реакции найдены также метиловый эфир *транс*-2,6-диметил-2,6-гептадиеновой кислоты (LXXXII) и циклический аддукт изопрена и метилметакрилата (LXXXIII) в количестве 3 %.



Соолигомеризация проводилась при температуре 66—76° С в течение 8 ч в толуольном растворе. Степень превращения изопрена 36 %, метилметакрилата — 18 %. Значительна доля (27,6 %) высококипящих продуктов (остаток после дистилляции).

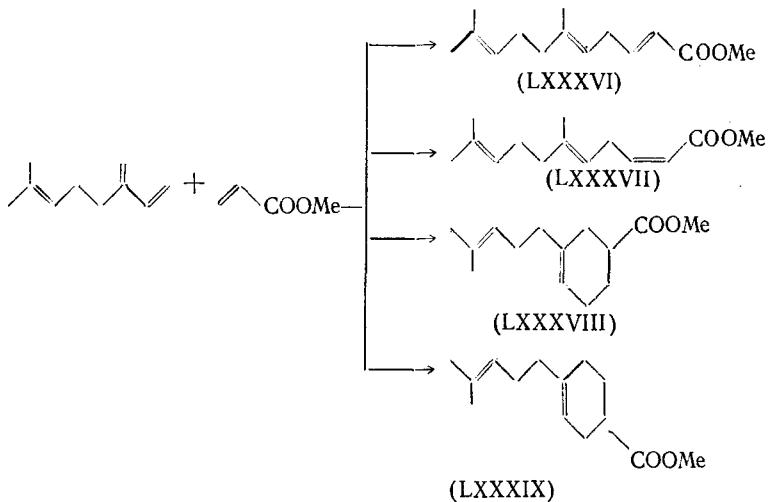
Мирцен реагирует с метилметакрилатом на никелевых катализаторах гораздо энергичнее изопрена. Уже через час при 100° С степень его

превращения достигает 95%, метилметакрилата — 20%. Основные продукты реакции: метиловый эфир *транс*-2,10-диметил-6-метилен-2,9-ундекадиеновой кислоты (LXXXIV) (11,2%) и камфорен (LXXXV) (35,2%):



Побочные продукты: соолигомер мирцена и метилметакрилата с молекулярной массой 372 (27,6%) и высококипящие фракции неустановленного состава (около 23%) [119].

Изучена содимеризация мирцена с метилакрилатом на комплексах железа и кобальта, приводящая к образованию линейных содимеров — метиловых эфиров 6,10-диметил-2-цикло-5-*транс*-9-ундекатриено-ых кислот (LXXXVI), (LXXXVII) и циклических продуктов диенового синтеза (LXXXVIII) и (LXXXIX) [120]



Кроме этих соединений в ходе реакции образуется до 8—10% неидентифицированных высших олигомеров. Выход и соотношение линейных и циклических содимеров зависят от состава катализатора и условий реакции.

Максимальный выход продуктов соолигомеризации — 75—80% в расчете на прореагировавший мирцен (непрореагировавший мономер полностью возвращается в реактор); степень конверсии мирцена — до 60—68%. Наибольший выход линейных содимеров получен на катализитической системе из Fe (acac)₃, PPh₃ и AlEt₃ в тетрагидрофуране. Циклические эфиры образуются в этом случае в количестве 17% от общего выхода содимеров. Содержание циклических продуктов возрастает до 36—43% при использовании в качестве модификаторов SbPh₃, P(C₆H₁₁)₃, Sb(OPh)₃. Соединения кобальта направляют реакцию в сторону образования циклических эфиров. Так, добавка к вышеупомянутой катализитической системе всего 1% ацетилацетоната кобальта повышает выход циклических содимеров до 50%. Полная замена ацетил-

ацетоната железа на ацетилацетонат кобальта позволяет получить практически чистый циклический эфир (LXXXVIII).

Заметное влияние на ход реакции оказывают растворители. При переходе от эфирных растворителей к ароматическим углеводородам общий выход содимеров падает, но возрастает доля продуктов циклосодимеризации и высших олигомеров. Оптимальной является температура 50° С; при понижении температуры до 25° С резко возрастает необходимая продолжительность реакции (с 10 до 100 ч), и даже в этом случае выход содимеров остается невысоким.

Смесь метиловых эфиров 2-цик, транс-, транс- и 2-транс-, транс-, транс-5,9-ундекатриеновой кислоты с общим выходом до 80% получена при соолигомеризации метилакрилата с 1,3,6-октатриеном на системах, состоящих из ацетилацетоната железа или кобальта, фосфинового модификатора и триэтилалюминия [121].

Описана возможность электрохимической перекрестной гидродимеризации 1,3-диенов, в частности бутадиена с этиловыми эфирами акриловой и кротоновой кислот [122]. Реакция протекает путем рекомбинации промежуточных анион-радикалов, образующихся на поверхности катода при -15 или -20°C . В качестве растворителя используются диметилформамид (ДМФ), безводный или содержащий 10% воды, либо смесь гексаметилфосфортриамида с изопропиловым спиртом (2 : 1) с добавкой тетрабутиламмонийиодида, повышающего электропроводность электролита.

Состав и выход продуктов реакции зависят от состава электролита. Так, в безводном ДМФ этилакрилат реагирует с бутадиеном, образуя 1% этилового эфира *транс*-5-гентеновой кислоты (продукт содимеризации одной молекулы 1,3-бутадиена с одной молекулой этилакрилата), 2,5% диэтилового эфира *транс*-5-десендиовой кислоты (продукт содимеризации одной молекулы 1,3-бутадиена с двумя молекулами этилакрилата) и 7,5% диэтиладипата (продукт гидродимеризации этилакрилата). В водном ДМФ выход эфира *транс*-5-десендиовой кислоты повышается до 6,5%, диэтиладипата — до 60%, эфир *транс*-5-гентено-вой кислоты в продуктах реакции не обнаружен.

Этилкапронат реагирует с 1,3-бутадиеном в безводном ДМФ с образованием 8,7% этилового эфира *транс*-3-метил-5-гептеновой кислоты и 5% диэтилового эфира 3,4-диметиладипиновой кислоты. В смеси амида со спиртом выход эфира 3,4-диметиладипиновой кислоты повышается до 68,7%, а вместо эфира 3-метил-5-гептеновой кислоты образуется 7,9% диэтилового эфира *транс*-3,8-диметил-5-декендиовой кислоты.

3. Соолигомеризация винильных соединений кремния с диенами и триенами

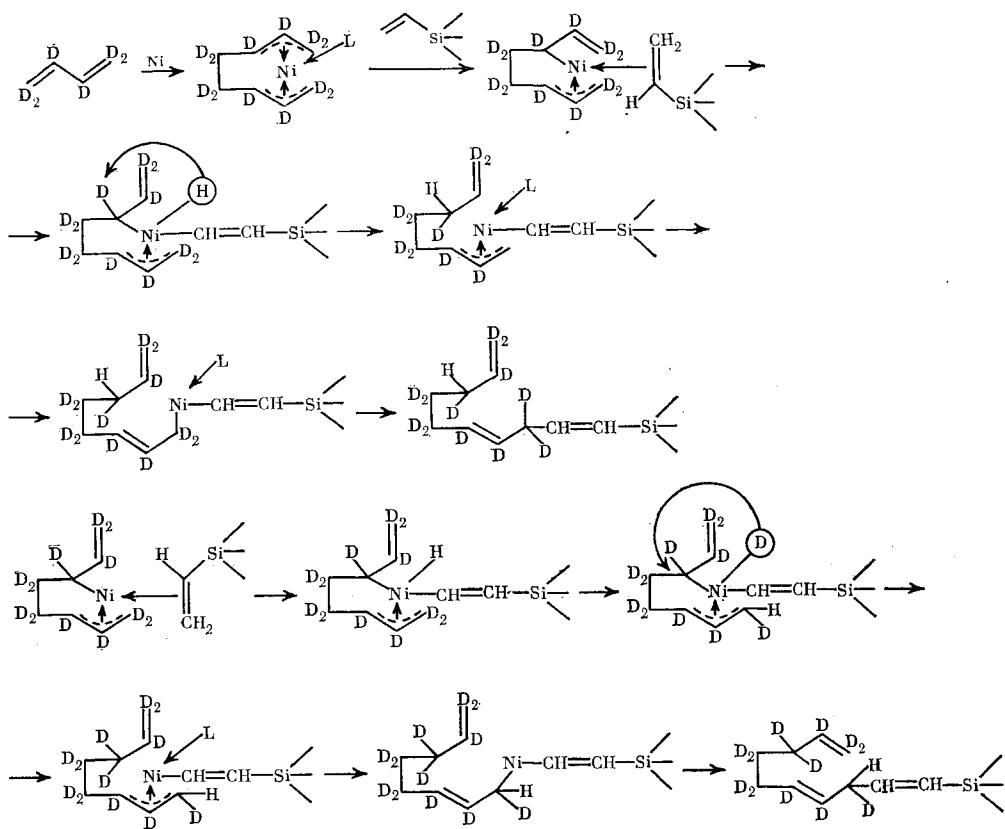
Линейная соолигомеризация винилсиланов с диенами и триенами — новый удобный путь получения кремнийсодержащих полиенов, которые могут послужить исходным материалом для синтеза целого ряда ценных продуктов. Эти реакции стали предметом исследования сравнительно недавно, однако накоплен уже достаточно обширный экспериментальный материал, подтверждающий возможность эффективного проведения такого рода реакций.

Изучена соолигомеризация бутадиена с винилтриметил- и винилтриметоксисиланами на гомогенной каталитической системе, состоящей из ацетилацетоната никеля, трифенилfosфина и триэтилалюминия [123—125]. Результатом соолигомеризации с винилтриметилсиленом (100°C , 8—10 ч) является смесь силилдекатриенов (ХС) и (ХСІ) в соотношении 1 : 1, получающаяся с выходом 72%:

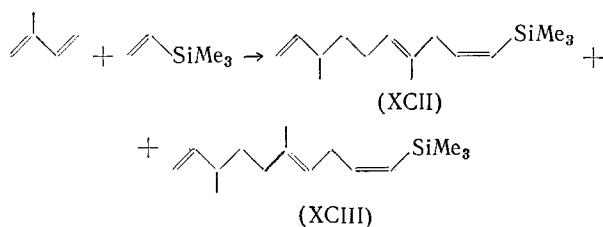


Изменение соотношения исходных мономеров не влияет на состав продуктов реакции. Образование циклических соолигомеров и гомоолиго-

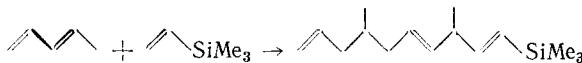
меров исходных реагентов не зафиксировано. В аналогичных условиях винилтритометоксисилен реагирует с бутадиеном, образуя единственный продукт — 1-триметоксисиилил-*цис*, *транс*-1,4,9-декатриен. Исследовано взаимодействие винилтритометилсилина с дейтерированным бутадиеном, что позволило предложить схему процесса:



Изопрен и винилтритометилсилен в описанных выше условиях образуют с выходом 82% смесь изомерных силилированных триенов (ХСII) и (ХСIII) в соотношении 3:1 [125]:

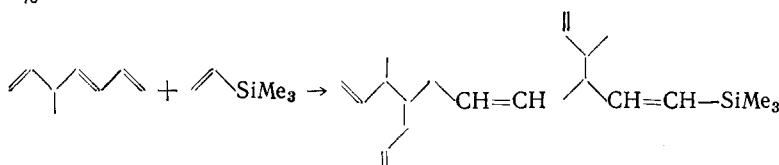


Винилтритометоксисилен реагирует с изопреном более селективно, образуя с выходом 75% индивидуальный 1-триметоксисиилил-5,8-диметил-*цис*, *транс*-1,4,9-декатриен. Единственным продуктом соолигомеризации винилтритометилсилина с пипериленом является 1-триметилсиилил-3,7-диметил-*транс*, *транс*-1,4,9-декатриен (выход 70%):



Более инертен винилтритометилсилен в реакции с 3-метил-1,4,6-гептатриеном. Выход смеси геометрических изомеров 1-триметилсиилил-3-(1'-бутен-3'-ил)-7-(1'-пропен-3'-ил)-8-метил-1,4,9-декатриенов составил

мишь 30%.



На каталитической системе из хлористого никеля, трифенилfosфина и этилсесквихлорида алюминия ($\text{AlEt}_{1,5}\text{Cl}_{1,5}$) взаимодействие бутадиена с винилтриметилсиланом протекает по типу реакций теломеризации и завершается образованием теломеров с общей формулой $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2)_n\text{C}(\equiv\text{CH}_2)\text{SiMe}_3$, где $n=1-5$.

Через 5 ч при 60°C образуется смесь гексадиенил- и декатриенилсиланов с суммарным выходом 97% при степени конверсии винилтриметилсилана 42% [126]. При повышении температуры до 100°C и времени реакции до 8 ч наряду с гексадиенил- и декатриенилсиланами образуются тетрадекатетраенил- и октадекапентаенилсиланы с суммарным выходом 73% при степени конверсии винилтриметилсилана 85%. Гомоолигомеры бутадиена в продуктах реакции не обнаружены.

Соолигомеризация винилдихлорметилсилана с бутадиеном на катализаторе, состоящем из тетрабутооксититана, трифенилfosфина и триэтилалюминия, протекает с образованием смеси *транс,транс*-1,4-гексадиенил- и *транс,транс,транс*-1,4(5),8-декатриенилметилдихлорсиланов в соотношении 2 : 3 [127]. На такой же титановой каталитической системе успешно проведена соолигомеризация бутадиена с метилдиметоксивинилсиланом, однако в этом случае установлено образование смеси декатриенильных изомеров силана [127]. Применение хлористого никеля, трифенилfosфина и этилсесквихлорида алюминия позволило улучшить селективность реакции и получить индивидуальный сотример — *транс,транс*-1,4,9-декатриенилметилдиметоксисилан [127].

* * *

Анализ представленных материалов показывает, что уже исследованы каталитические системы, позволяющие проводить олигомеризационные превращения олефинов, имеющих сильные электронодонорные или электроноакцепторные заместители в непосредственной близости к двойной связи. Эти процессы напоминают хорошо изученные процессы олигомеризации олефинов, не содержащих функциональных групп. Поэтому дальнейшие успешные поиски эффективных каталитических систем должны быть направлены на подбор соответствующего лигандного окружения вокруг металлов переменной валентности, что даст возможность осуществлять олигомеризационные превращения винильных мономеров в нужном направлении с введением в конечный продукт необходимого количества функций, содержащихся в исходном мономере. Самого пристального внимания заслуживают и высокоэффективные электрохимические процессы олигомеризации замещенных олефинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Coynor E. C., Hillman W. S. J. Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 324.
2. Gale D. M. J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 970.
3. Bolte M., Lemaire J. Compt. rend., 1979, v. C288, p. 403.
4. Пат. США 3623966 (1971); РЖХим, 1972, 18Н67.
5. Saegusa T., Ito Y., Kinoshita H., Tomita Sh. Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, v. 43, p. 877.
6. Яп. пат. 34410 (1971); РЖХим, 1972, 13Н53.
7. Пат. США 3950370 (1976); РЖХим, 1977, 1Н80.
8. Пат. США 3956358 (1976); РЖХим, 1976, 24Н92.
9. Пат. США 415197 (1979); РЖХим, 1979, 21Н110.
10. Пат. США 3920722 (1975); РЖХим, 1977, 4Н74.
11. Яп. пат. 8287 (1972); РЖХим, 1973, 3Н95.
12. Baizer M. M., Anderson J. D. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 1357.

13. Франц. пат. 1366081 (1964); РЖХим, 1965, 17Н77.
 14. Англ. пат. 1003656 (1965); С. А., 1966, в. 64, 605.
 15. Франц. пат. 1388444 (1965); С. А., 1965, в. 63, 504.
 16. Англ. пат. 1224529 (1971); С. А., 1971, в. 74, 124894.
 17. Пат. США 3652642 (1972); РЖХим, 1973, 2Н88.
 18. Франц. пат. 1411003 (1965); С. А., 1966, в. 64, 1972.
 19. Пат. США 3225083 (1965); С. А., 1966, в. 64, 19427.
 20. McClure J. D. J. Org. Chem., 1970, в. 35, р. 3045.
 21. Пат. США 3562311 (1971); С. А., 1971, в. 74, 88354.
 22. Яп. пат. 35288 (1970); РЖХим, 1972, 17Н80.
 23. Пат. США 3567759 (1971); РЖХим, 1971, 23Н72.
 24. Пат. США 3538141 (1970); РЖХим, 1971, 14Н110.
 25. Англ. пат. 1510707 (1978); РЖХим, 1978, 24Н245.
 26. Англ. пат. 1514642 (1978); РЖХим, 1979, 1Н91.
 27. Пат. ФРГ 2752509 (1978); С. А., 1978, в. 89, 108212.
 28. Англ. пат. 1546807 (1979); РЖХим, 1980, 3Н91.
 29. Англ. пат. 1547431 (1979); РЖХим, 1980, 2Н85.
 30. Англ. пат. 1547432 (1979); РЖХим, 1980, 2Н86.
 31. Англ. пат. 2027695 (1980); РЖХим, 1980, 20Н76.
 32. Takashina N., Price Ch. C. J. Amer. Chem. Soc., 1962, в. 84, р. 489.
 33. Англ. пат. 1398089 (1975); РЖХим, 1976, 4Н78.
 34. Яп. пат. 17212 (1971); РЖХим, 1972, 2Н94.
 35. Яп. пат. 17217 (1971); РЖХим., 1972, 2Н89.
 36. Яп. пат. 27729 (1971); РЖХим., 1972, 8Н219.
 37. Яп. пат. 30815 (1971); РЖХим., 1972, 11Н71.
 38. Misono A., Uchida Y., Hidai M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, в. 41, р. 396.
 39. Misono A., Uchida Y., Hidai H. Chem. Communns, 1967, р. 357.
 40. Франц. пат. 1560994 (1969); С. А., 1970, в. 72, 54816.
 41. Яп. пат. 24585 (1969); РЖХим., 1970, 13Н120.
 42. Яп. пат. 4048 (1970); РЖХим., 1970, 24Н89.
 43. Яп. пат. 39330 (1971); РЖХим., 1972, 20Н76.
 44. Яп. пат. 12450 (1979); РЖХим., 1980, 3Н89.
 45. Яп. пат. 21369 (1971); РЖХим., 1972, 5Н104.
 46. Пат. США 3538133 (1970); РЖХим., 1971, 14Н223.
 47. Пат. США 3655724 (1972); РЖХим., 1973, 2Н92.
 48. Billig E., Strow C. B., Pruitt R. L. Chem. Communns, 1968, р. 1307.
 49. Франц. пат. 1564978 (1969); С. А., 1970, в. 72, 66432.
 50. Milner D. J., Wheland R. J. Organometal. Chem., 1978, в. 152, р. 193.
 51. Masada Y., Yasui T. Kogyo Kagaku Zasshi, 1971, в. 74, р. 1714.
 52. Яп. пат. 28488 (1974); С. А., 1975, в. 82, 170115.
 53. Яп. пат. 28489 (1974); С. А., 1975, в. 82, 170119.
 54. Misono A., Uchida Y., Tamai K., Hidai M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, в. 40, р. 931.
 55. Druliner J. D., Blackstone R. C. J. Organometal. Chem., 1982, в. 240, р. 277.
 56. Смирнов В. А. В сб.: Восстановление амальгамами. Л.: Химия, 1970, с. 210.
 57. Van Eygen C. Chim. et Ind., 1971, в. 104, р. 71.
 58. Дэнли Д. В сб.: Электрохимия органических соединений. М.: Мир, 1976, с. 642.
 59. Beck F. Electroorganische Chemie. Berlin: Akademie-Verlag, 1974, S. 211.
 60. Томилов А. П. Хим. пром-сть, 1978, с. 574.
 61. Saegusa T., Ito Y., Tomita Sh., Kinoshita H. J. Org. Chem., 1970, в. 35, р. 670.
 62. White D. A., Baizer M. M. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1973, р. 2230.
 63. White D. A. Synth. Reactiv Inorg. Metal-org. Chem., 1977, в. 7, р. 433.
 64. Shabtai J., Ney-Igner E. J. Org. Chem., 1975, в. 40, р. 1158.
 65. Авт. свид. СССР 250130 (1970); РЖХим., 1970, 21Н57.
 66. Albisetti C. J., England D. C., Hogset M. J., Joyce R. M. J. Amer. Chem. Soc., 1956, в. 78, р. 472.
 67. Пат. США 3074999 (1963); РЖХим., 1964, 17Н57.
 68. Яп. пат. 29646 (1970); РЖХим., 1971, 16Н90.
 69. Яп. пат. 13369 (1971); С. А., 1971, в. 75, 88135.
 70. Feit B. A. Europ. Polym. J., 1967, в. 3, р. 523.
 71. Alderson T., Jenner E. L., Lindsey R. V. J. Amer. Chem. Soc., 1965, в. 87, р. 5638.
 72. Barlow G., Bryant M. J., Haszeldine R. N., Mackie A. G. J. Organomet. Chem., 1970, в. 21, р. 215.
 73. Oehme G., Pracejus H. J. parkt. Chem., 1980, B. 322, S. 798.
 74. Pracejus H., Krause H. G., Oehme G. Z. Chem., 1980, B. 20, S. 24.
 75. Oehme G., Pracejus H. Tetrahedron Letters, 1979, р. 343.
 76. Hiroyoshi Kanai. J. Mol. Catal., 1981, в. 12, р. 231.
 77. Томилов А. П., Майдановский С. Г., Фиошин М. Я., Смирнов В. А. В кн.: Электрохимия органических соединений. Л.: Химия, 1968, с. 170.
 78. Tyssse D., Baizer M. J. Org. Chem., 1974, в. 39, р. 2823.
 79. Saegusa T., Ito Y., Kabayashi Sh., Tomita Sh. Chem. Communns, 1968, р. 273.
 80. Shabtai J., Pines H. J. Org. Chem., 1965, в. 30, р. 3854.
 81. Ikeda M., Hirano T. Tetrahedron Letters, 1972, р. 4477.
 82. Ikeda M., Hirano T., Tsuruta T. Tetrahedron, 1974, в. 30, р. 2217.
 83. Stickler M., Meyerhoff G. Makromol. Chem., 1980, B. 181, S. 131.
 84. Lingnau I., Stickler M. Europ. Polym. J., 1980, в. 16, р. 785.
 85. Kazumi Y., Kazuaki Y., Yoshiyuki T. Makromol. Chem., 1981, B. 182, S. 669.

86. Wagner G. H., Bailey D. L., Pines A. N., Dunham M. L., McIntire D. B. Ind. Eng. Chem., 1953, v. 45, p. 367.
87. Петров А. Д. Докл. АН СССР, 1954, т. 99, с. 785.
88. Johnson W. K., Pollart K. A. J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 4092.
89. Yur'ev V. P., Gailynas G. A., Yusupova F. G., Nurtdinova G. V., Monakhova E. S., Tolstikov G. A. J. Organometal. Chem., 1979, v. 169, p. 19.
90. Нуртдинова Г. В., Юсупова Ф. Г., Монахова Е. С., Гайлюнас Г. А., Хвостенко В. Н., Рафиков С. В., Юрьев В. П. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, с. 114.
91. Albisetti C. J., Fisher N. G., Hogsett M. J., Joyce R. M. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 2637.
92. Alder K., Brachel H. Lieb. Ann. Chem., 1962, B. 651, S. 141.
93. Kawamoto K., Tatani A., Imanaka T., Teranishi Sh. Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 1239.
94. Beckwith A. L. J., Moad G. Austral. J. Chem., 1977, v. 30, p. 2733.
95. Snider B. B. J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 255.
96. Akerman B., Ljungqvist A. Ibid., 1978, v. 43, p. 4387.
97. Snider B. B., Rodini D. J., Stranen J. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 5873.
98. Snider B. B. Acc. Chem. Res., 1980, v. 13, p. 426.
99. Childs R. F., Mulholland D. L., Nixon A. Canad. J. Chem., 1982, v. 60, p. 801.
100. Sands R. D. Synth. Commun., 1973, v. 3, p. 81.
101. Нуртдинова Г. В., Юсупова Ф. Г., Монахова Е. С., Гайлюнас Г. А., Шелудяков В. Д., Юрьев В. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 1416.
102. Wittenberg D. Angew. Chem., 1963, B. 75, S. 1124.
103. Müller R., Wittenberg D., Seibt H., Scharf E. Ibid., 1965, B. 77, S. 318.
104. Пат. ФРГ 1192640 (1966); РЖХим., 1967, 2Н82.
105. Misono A., Uchida Y., Saito T., Uchida K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, v. 40, p. 1889.
106. Толстиков Г. А., Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Зеленова Л. М. Ж. орг. химии, 1976, т. 12, с. 315.
107. Ахмедов В. М., Марданов М. А., Захаркин Л. И. Там же, 1972, т. 8, с. 1779.
108. Singer H., Umbach W., Dohr M. Synthesis, 1971, p. 265.
109. Толстиков Г. А., Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 1322.
110. Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Толстиков Г. А. Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 243.
111. Толстиков Г. А., Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Рафиков С. Р. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, с. 609.
112. Толстиков Г. А., Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И. Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 694.
113. Авт. свид. СССР 583121 (1978); РЖХим., 1978, 21Н48.
114. Франц. пат. 1433409 (1965); С. А., 1967, v. 66, 37449.
115. Мяжкова Г. И., Новоожилов А. В., Нечипоренко В. П., Прохоров А. Б., Евстигнеева Р. П. Ж. орг. химии, 1972, т. 8, с. 1795.
116. Вострикова О. С., Джемилев У. М., Толстиков Г. А., Зеленова Л. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, т. 9, с. 2018.
117. Джемилев У. М., Вострикова О. С., Толстиков Г. А. Нефтехимия, 1976, т. 16, с. 439.
118. Singer H., Umbach W., Dohr M. Synthesis, 1972, p. 42.
119. Klein E., Thomel F., Struwe H., Heimbach P., Schenkluhn H. Lieb. Ann. Chem., 1976, S. 352.
120. Толстиков Г. А., Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 1562.
121. Хуснутдинов Р. И., Джемилев У. М. В сб.: Химия высокомолекулярных соединений и нефтехимии. Уфа: Изд-во БФ АН СССР, 1975, с. 53.
122. Thomas H. G., Thönnessen F. Chem. Ber., 1979, B. 112, S. 2786.
123. Юсупова Ф. Г., Гайлюнас Г. А., Фурлей И. И., Панасенко А. А., Шелудяков В. Д., Толстиков Г. А., Юрьев В. П. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1979, с. 599.
124. Yusupova F. G., Gailynas G. A., Furley J. J., Panasenko A. A., Sheludyakov V. D., Tolstikov G. A., Yurjev V. P. J. Organometal. Chem., 1978, v. 155, p. 15.
125. Юсупова Ф. Г., Нуртдинова Г. В., Гайлюнас Г. А., Толстиков Г. А., Рафиков С. Р., Юрьев В. П. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, с. 1385.
126. Gailynas G. A., Nurtdinova G. V., Yusupova F. G., Khalilov L. M., Mavrodiev V. K., Raftikov S. R., Yurjev V. P. J. Organometal. Chem., 1981, v. 209, p. 139.
127. Нуртдинова Г. В., Юсупова Ф. Г., Монахова Е. С., Лахтин В. Г., Гайлюнас Г. А., Юрьев В. П. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 704.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт мономеров,
Тула