

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСОВ Pd(II) С N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КАРБЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ В РЕАКЦИИ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ 1,3-БУТАДИЕНА С МЕТАНОЛОМ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ[#]

© 2022 г. М. А. Топчий¹, С. А. Ржевский¹, Л. И. Минаева¹, А. Ф. Асаченко^{1,*}

¹ *Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, 19991 Россия*

**E-mail: aasachenko@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 19 апреля 2022 г

После доработки 10 августа 2022 г.

Принята к публикации 2 декабря 2022 г.

Исследована каталитическая активность серии N-гетероциклических комплексов палладия(II) с циннамильным вспомогательным лигандом в реакции теломеризации бутадиена с метанолом. Проведено сравнение каталитической активности циннамильных N-гетероциклических комплексов с комплексом типа PEPPSI.

Ключевые слова: 1,3-бутадиен, метанол, теломеризация, гомогенный катализ, Pd,N-гетероциклические карбеновые лиганды

DOI: 10.31857/S0028242122060193, **EDN:** NRRZUF

Синтез и использование функционализированных производных 1,3-бутадиена – важнейшее направление промышленной [1, 2] и лабораторной химии [3], открывающее путь к новым «строительным блокам» для получения полимеров, фармацевтических препаратов и химических продуктов тонкого органического синтеза [4–10]. Особняком среди высокоэффективных процессов функционализации 1,3-бутадиена стоят катализируемые комплексами переходных металлов реакции димеризации [11] и теломеризации 1,3-бутадиена с различными нуклеофилами [12–14], такими как спирты [15–18], амины [19, 20], сахара [21–23] (схема 1).

Особенный интерес к реакции теломеризации 1,3-бутадиена без использования растворителей вызван не только широкими возможностями дальнейшего промышленного применения, но и тем, что в процессе данного превращения участвуют

все атомы, используемых в реакции реагентов, что полностью отвечает принципам «зеленой химии». Реакция теломеризации 1,3-бутадиена с участием метанола и воды давно нашла свое применение в промышленности для синтеза важнейших соединений – 1-октанола [24] и 1-октена [25].

Современный и эффективный метод получения 1-октена, предложенный компанией Dow Chemical, использует палладий-катализируемую теломеризацию 1,3-бутадиена с метанолом. Получаемый в результате теломеризации 1-метокси-2,7-октадиен полностью гидрируется до 1-метоксиоктана с выходом более 99%, последующий высокотемпературный крекинг которого приводит к 1-октену и метанолу с выходом до 97% после перегонки. Процессы гидрирования и крекинга высокоселективны и в них используются классические гетерогенные катализаторы [26, 27].

N-Гетероциклические карбеновые (NHC) комплексы Pd, содержащие карбеновые лиганды различного строения были широко исследованы в качестве катализаторов теломеризации бутадиена с метанолом [11, 17, 28–31]. Было показано, что про-

[#] Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0028242122060193 для авторизованных пользователей.

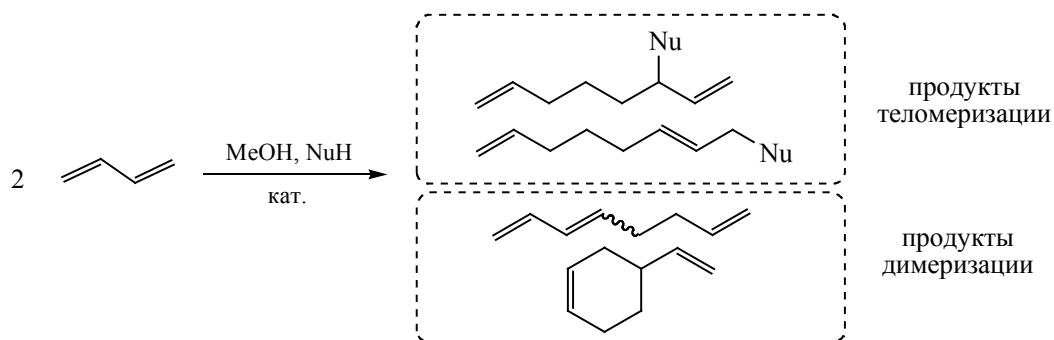


Схема 1. Теломеризация 1,3-бутадиена.

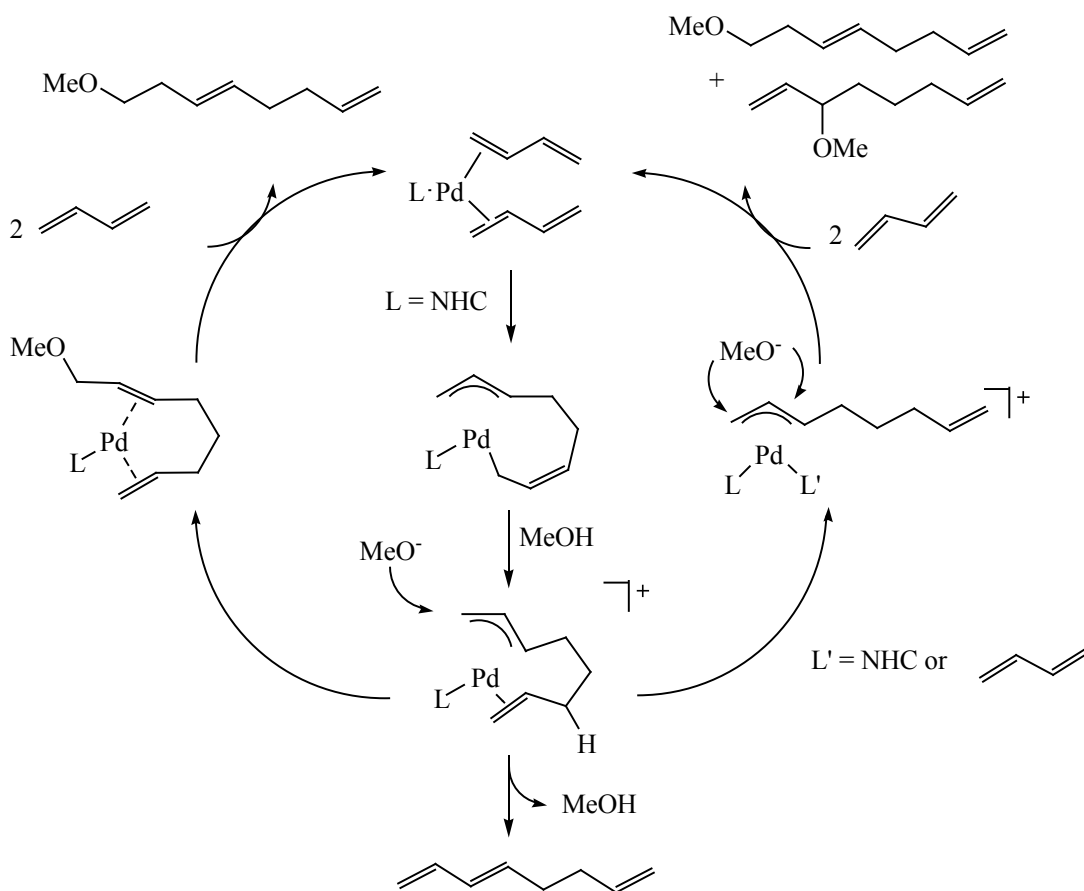


Схема 2. Механизм теломеризации 1,3-бутадиена.

изводные Pd(0) этого типа демонстрируют высокую продуктивность (TON вплоть до 200 000) и селективность (вплоть до 98%). Для каталитического процесса по результатам квантово-химического моделирования в рамках метода DFT (функционал B3LYP, базис LANL2DZ) предложен механизм те-

ломеризации [32], включающий: восстановление Pd²⁺ до Pd⁰ с последующей координацией двух молекул диена; образование новой C–C-связи димера; протонирование; атаку нуклеофила по двум возможным положениям с получением соответствующих димеров (схема 2).

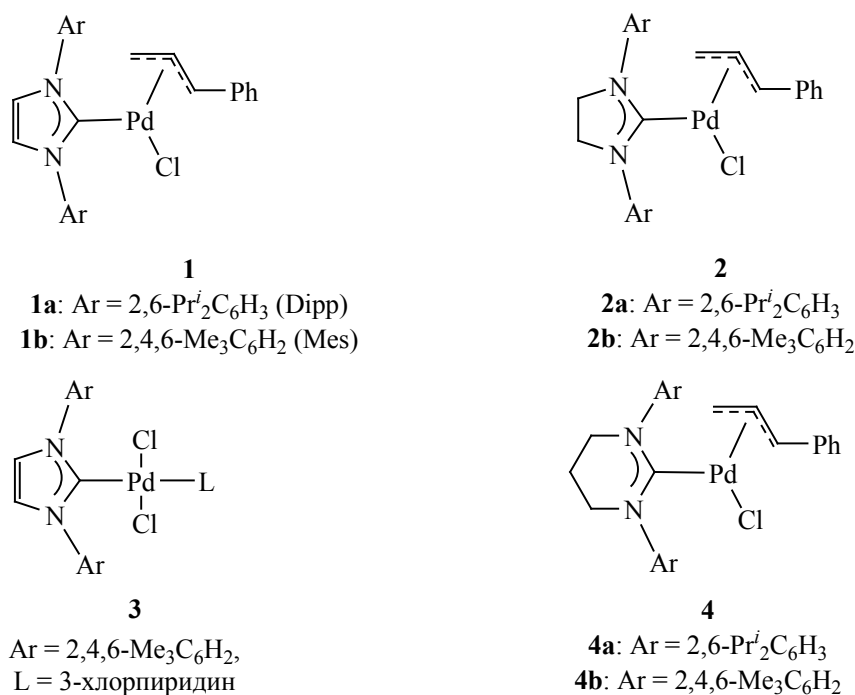


Схема 3. Структуры комплексов палладия с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами.

При этом в литературе мало работ по изучению зависимости каталитической активности комплексов от строения N-гетероциклического карбенового ядра и уходящих групп. Для создания наилучшей каталитической системы для реакции теломеризации необходимо определить закономерность, по которой каталитическая активность зависит от строения катализатора.

Цель нашей работы – сравнение активностей комплексов Pd(II), содержащих одинаковые вспомогательные лиганды и различные N-гетероциклические карбеновые лиганды – пятичленные (насыщенные и ненасыщенные) и шестичленные (насыщенные).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Представлена в Дополнительных материалах

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез соединений

Для того чтобы исследовать зависимость протекания реакции теломеризации 1,3-бутадиена от

строения комплексов палладия с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами, нами была получена серия комплексов (схема 3).

Комплексы отличаются размером карбенового лиганда [пяти (1, 2, 3) и шестичленные (4) циклы], строением карбенового ядра (1 и 2), заместителями у атомов азота в лиганде (1a, 2a, 4a и 1b, 2b, 4b), а также строением уходящей группы (1b и 3).

Комплексы Pd(II) с циннамильными заместителями (1, 2) были получены с высокими выходами из соответствующих карбеновых комплексов серебра (NHC)AgCl по реакции обмена лигандов с (Pd(cinn)Cl)₂. Комплекс IMesPdCl₂-3-хлорпиридин (3) был получен взаимодействием генерированного *in situ* свободного карбена с PdCl₂ в присутствии 3-хлорпиридина. N-Гетероциклические карбеновые комплексы с расширенным циклом были синтезированы генерацией *in situ* свободных карбенов из соответствующих солей с последующей обработкой их (Pd(cinn)Cl)₂ (схема 4).

Исследование каталитической активности

Все комплексы, синтезированные в данной статье, в реакции теломеризации бутадиена с ме-

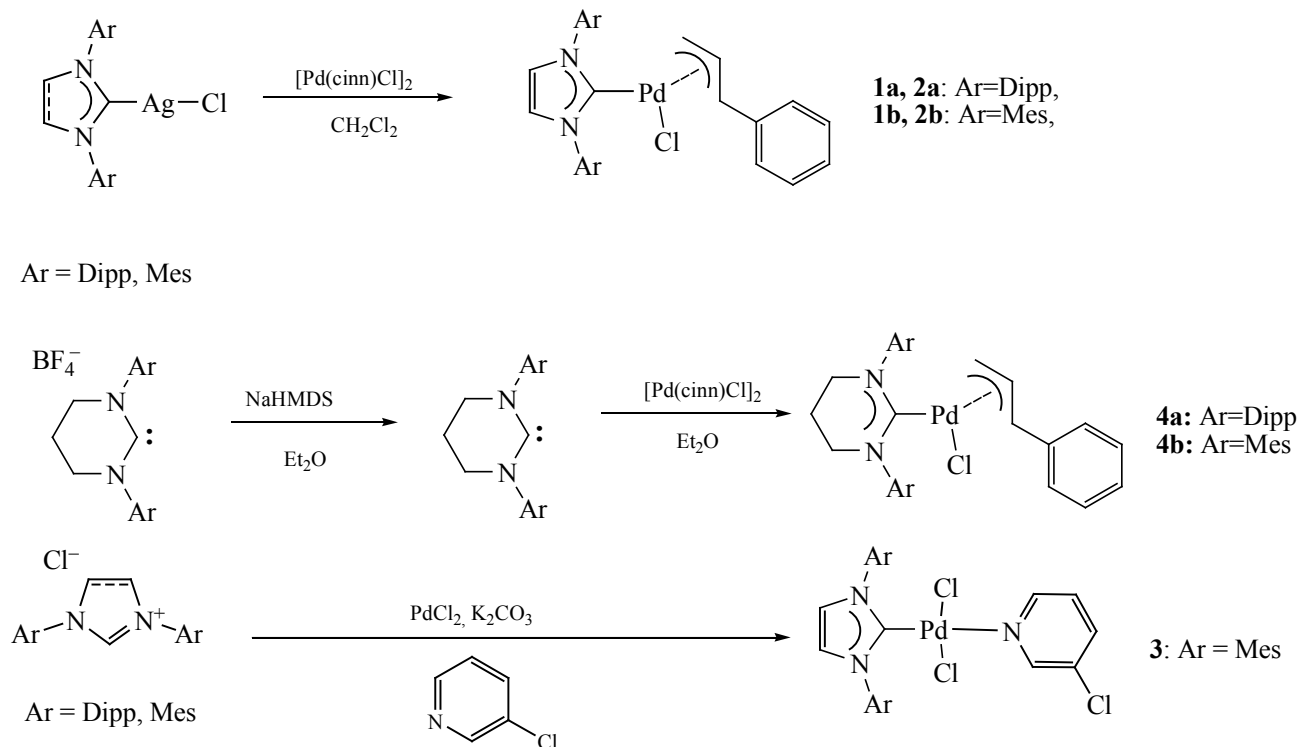


Схема 4. Схема получения комплексов

танолом ранее не исследовались. Ранее в работах [16, 31] изучали только комплексы ненасыщенных пятичленных N-гетероциклических карбеновых лигандов с Pd(0). Активность предложенных этими авторами каталитических систем, безусловно, велика, но она подразумевает использование слишком маленьких загрузок катализатора. При таких нагрузках могут наблюдаться сложности с воспроизведением результатов, слишком много факторов могут оказать влияние на ход реакции (напр., чистота реагентов или газов). Мы специально выбрали для исследования менее активную каталитическую систему, которая позволяет работать в рамках «лабораторных» загрузок катализатора и уверенно сравнивать полученные результаты друг с другом.

Отказавшись от исследования высокоактивных каталитических систем и изучая системы, обладающие средней активностью, мы получаем возможность наблюдать тонкие эффекты зависимости каталитической активности от структуры лигандов. Полученные данные можно будет в дальнейшем использовать для создания высокоактивных ката-

литических систем на основе Pd(0) и 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинил-дисилоксана (Dvtms).

В отличие от комплексов палладия(0), комплексы Pd(II) с NHC стабильны на воздухе и хранятся годами без изменения состава и свойств. Кроме того, они позволяют получить воспроизводимые результаты, поскольку их активность мало зависит от степени очистки бутадиена.

Полученные комплексы Pd(II) с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами были протестированы в реакции теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом без использования дополнительного растворителя. Из литературных данных известно, что большей активностью в реакции теломеризации 1,3-бутадиена обладают палладиевые комплексы, содержащие 1,3-бис(мезитил)имидазол-2-илиденовые (IMes) и 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илиденовые (IPr) карбеновые лиганды.

Так, Jackstell с сопр. была исследована каталитическая активность Pd(0)-комплексов IMesPd(0)(Dvtms) [17]. Позднее была исследована каталитическая активность комплексов палладия,

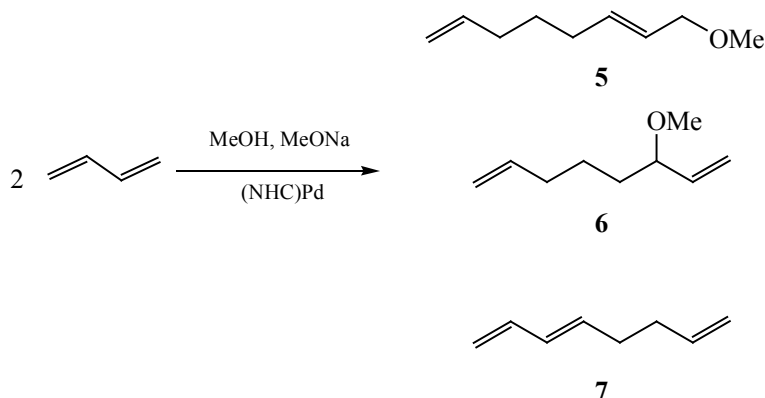


Схема 5. Продукты реакции теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом.

полученных *in situ* из соли имидазолия IMes·HCl с Pd(dba)₂ [33] или Pd(OAc)₂ [31]. При этом авторы отмечали, что преимуществ использования карбеновых комплексов Pd(0) перед комплексами Pd(II) не наблюдалось [17]. Карбеновые комплексы, содержащие Pd(II), например (IMes)Pd(II)(η³-аллил)Cl, проявляют схожую активность с IMesPd(0)(Dvtms) [17, 31], поскольку под действием алкоксидов щелочных металлов легко образуют каталитически активные частицы IMesPd(0) [34].

Соотношение получаемых в процессе теломеризации 1,3-бутадиена линейного (5), изомерного (6) теломеров и триена (7) (схема 5) также является объектом пристального внимания исследователей:

Так, карбеновые комплексы палладия, содержащие IPr, при сравнимой активности с IMes-палладиевыми комплексами при теломеризации, показывают меньшую селективность по соотношению *n/изо*-продуктов (98:2 для IMes и 92:8 для IPr).

Поскольку в литературе нет данных по теломеризации 1,3-бутадиена с помощью N-гетероциклических карбеновых комплексов (NHC)Pd(II) (η³-циннамил)Cl с насыщенными карбеновыми лигандами, а также с лигандами, содержащими расширенный цикл, синтезированные комплексы были протестированы нами в реакции теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом без использования растворителей (табл. 1). Реакцию проводили в металлическом автоклаве при температуре 60°C; выходы различных продуктов определяли методами газовой хроматографии и ¹H ЯМР.

Как видно из табл. 1, переход от комплексов палладия с пятичленными карбеновыми лигандами (примеры 1–5, табл. 1) к комплексам палладия с шестичленными карбеновыми лигандами 6-Dipp и 6-Mes (примеры 6 и 7, табл. 1) приводит к существенному уменьшению выходов всех продуктов реакции. Из полученных результатов можно сделать заключение, что увеличение размера карбе-

Таблица 1. Сравнение каталитической активности различных карбеновых комплексов

№ по порядку	Катализатор	Выход продуктов (по номеру в тексте), мас. %			TON (5 + 6)
		5	6	7	
1	IPrPd(cinn)Cl (1a)	58.4	10.1	8.6	685
2	IMesPd(cinn)Cl (1b)	74.0	5.3	8.2	793
3	SIPrPd(cinn)Cl (2a)	53.5	14.0	11.4	675
4	SIMesPd(cinn)Cl (2b)	70.6	3.7	6.3	743
5	PEPPSI-IMes (3)	63.4	2.2	4.8	656
6	6-DippPd(cinn)Cl (4a)	25.0	6.6	5.2	316
7	6-MesPd(cinn)Cl (4b)	28.1	0.6	-	287

Условия реакции: MeOH (1 экв.), MeONa (2 мол. %), катализатор (0.1 мол. %), бутадиен (2 экв.), 60°C, 10 ч.

нового цикла в палладиевом комплексе, ведущее к увеличению стерической нагруженности на каталитический центр, отрицательно сказывается на каталитической активности палладиевого комплекса в реакции теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом.

Показано, что наличие при атоме азота катализатора более стерически нагруженного заместителя наряду с уменьшением общего выхода продуктов теломеризации, приводит к увеличению доли 3-метоксиокта-1,7-диена **6** (примеры 1 и 2, табл. 1).

Также была изучена зависимость активности катализатора (примеры 1, 2 и 3, 4; табл. 1) от наличия насыщенности/ненасыщенности карбенового ядра лиганда. При переходе от комплекса палладия с ненасыщенным имидазольным циклом к комплексу с насыщенным имидазолидиновым циклом (**1b** и **2b**; табл. 1) наблюдается небольшое падение выхода всех продуктов реакции, при увеличении селективности выхода основного теломера (примеры 2 и 4, табл. 1). В случае перехода от IPr к SIPr (**1a** и **2a**) наблюдается эффект понижения как выхода продуктов реакции, так и селективности (примеры 1 и 3, табл. 1).

Кроме того, оценена зависимость активности N-гетероциклических комплексов палладия в реакции теломеризации 1,3-бутадиена от уходящей группы на выход продуктов и соотношение линейного **5** и изомерного **6** теломеров. Циннамильный карбеновый комплекс палладия показывает большую активность в сравнении с 3-хлорпиридиновым (примеры 2 и 5, табл. 1).

Таким образом, нами были синтезированы достаточно сложные N-гетероциклические комплексы палладия и исследована зависимость их активности в реакции теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом от строения карбеновых лигандов различной природы. Были исследованы насыщенные и ненасыщенные пятичленные лиганды и лиганды с расширенным циклом с различными стерически заместителями.

Показано, что пространственная структура комплекса, характеризующаяся размером цикла, его геометрией и пространственным строением заместителей карбенового ядра вносит основной вклад как в активность, так и в селективность теломеризации 1,3-бутадиена. Показано также, что наиболее эф-

фективными катализаторами являются комплексы палладия с пятичленными N-гетероциклическими карбеновыми лигандами, имеющие менее стерически нагруженные заместители у атомов азота, с π -циннамилем в качестве вспомогательного лиганда, что важно для построения целостной картины зависимости каталитических свойств комплекса от его структуры. Полученные результаты позволяют в дальнейшем сфокусироваться на синтезе комплексов палладия с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами, содержащими небольшие по размеру заместители у атомов азота (меньшие, чем мезитил) для дальнейшего их исследования в теломеризации 1,3-бутадиена.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10185). Часть работы (разработка и валидация методик определения содержания теломеров методом ГХ) выполнена С.А. Ржевским в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ржевский Сергей Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4732-9949>

Топчий Максим Анатольевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6604-7034>

Минаева Лидия Игоревна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6373-6400>

Асаченко Андрей Федорович, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8638-9261>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. White W.C. Butadiene production process overview // *Chemico-Biological Interactions*. 2007. V. 166. P. 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2007.01.009>
2. Banks R.L., Banaslak D.S., Hudson P.S., Norell J.R. Specialty chemicals via olefin metathesis // *J. of Molecular Catalysis*. 1982. V. 15. P. 21–33. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(82\)80002-3](https://doi.org/10.1016/0304-5102(82)80002-3)
3. Ligabue R.A., Dupont J., de Souza R.F. Liquid–liquid two-phase cyclodimerization of 1,3-dienes by iron-nitrosyl dissolved in ionic liquids // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2001. V. 169. P. 11–17. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00550-1](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00550-1)
4. Sharipov B.T., Davydova A.N., Valeev F.A. Synthesis of 3,9-dialkyl-1,8-cineole derivatives based on diels–alder adducts of levoglucosenone with isoprene and butadiene // *Russian J. of Organic Chemistry*. 2022. V. 58. P. 295–305. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00550-1](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00550-1)
5. Shahrampour H. Влияние типа вулканизирующего агента на физические и термические свойства полимерной матрицы бутадиен-стирольного и натурального каучука // *Нефтехимия*. 2018. Т. 58. С. 515–521. <https://doi.org/10.1134/S0965544118050079> [Shahrampour H. Comparison of sulfur curing systems (insoluble-rhombic) on physical and thermal properties of the matrix polymeric of styrene-butadiene rubber and natural rubber // *Petrol. Chemistry*. 2018. V. 58. P. 721–726. <https://doi.org/10.1134/S002824211804024X>
6. Shahrampour H., Motavalizadehkakhky A. Влияние вулканизации полимерной и ромбической серой на физические и термические свойства бутадиен-стирольного каучука // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. С. 438–442. <https://elibrary.ru/item.asp?id=29826155> [Shahrampour H., Motavalizadehkakhky A. The effects of sulfur curing systems (insoluble-rhombic) on physical and thermal properties of the matrix polymeric of styrene butadiene rubber // *Petrol. Chemistry*. 2017. V. 57. P. 700–704. <https://doi.org/10.1134/S0965544117080138>
7. Глебова Н.Н., Гавриленко И.Ф., Чаусова О.В., Шарпаев О.К., Яковлев В.А. Активность и стереоспецифичность кобальт-метилалюмоксанового катализатора в полимеризации бутадиена // *Нефтехимия*. 2006. Т. 46. № 4. С. 301–302 <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9293372> [Glebova N.N., Gavrilenko I.F., Chausova O.V., Sharaev O.K., Yakovlev V.A. Activity and stereospecificity of cobalt-methylaluminumoxane catalyst in butadiene polymerization // *Petrol. Chemistry*. 2006. V. 46. № 4. P. 274–275. <https://doi.org/10.1134/S0965544106040086>
8. Беденко С.П., Дементьев К.И., Третьяков В.Ф., Максимов А.Л. Реакция Принса на гетерогенных катализаторах (обзор) // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. С. 433–441 <https://doi.org/10.31857/S0028242120040024>
9. Хаджиев С.Н. Наногетерогенный катализ – новый сектор нанотехнологий в химии и нефтехимии // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51. С. 3–16 <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15598860> [Khadzhiyev S.N. Nanoheterogeneous catalysis: A new sector of nanotechnologies in chemistry and petroleum chemistry (Review) // *Petrol. Chemistry*. 2011. V. 51. P. 1–15. <https://doi.org/10.1134/S0965544111010063>
10. Насиров Ф.А., Новрузова Ф.М., Асланбейли А.М., Азизов А.Г. Ионные жидкости в каталитических процессах превращения олефинов и диенов (обзор) // *Нефтехимия*. 2007. Т. 47. С. 339–348. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9534406> [Nasirov F.A., Novruzova F.M., Aslanbeili A.M., Azizov A.G. Ionic liquids in catalytic processes of transformation of olefins and dienes (Review) // *Petrol. Chemistry*. 2007. V. 47. P. 309–317. <https://doi.org/10.1134/S0965544107050015>
11. Harkal S., Jackstell R., Nierlich F., Ortmann D., Beller M. Development of a highly selective and efficient catalyst for 1,3-butadiene dimerization // *Organic Letters*. 2005. V. 7. P. 541–544. <https://doi.org/10.1021/ol048025g>
12. Behr A., Becker M., Beckmann T., Johnen L., Leschinski J., Reyer S. Telomerization: advances and applications of a versatile reaction // *Angewandte Chemie International Edition*. 2009. V. 48. P. 3598–3614. <https://doi.org/10.1002/anie.200804599>
13. Herrmann N., Vogelsang D., Behr A., Seidensticker T. Homogeneously catalyzed 1,3-diene functionalization – a success story from laboratory to miniplant scale // *ChemCatChem*. 2018. V. 10. P. 5342–5365. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801362>
14. Faßbach T.A., Vorholt A.J., Leitner W. The telomerization of 1,3-dienes – a reaction grows up // *ChemCatChem*. 2019. V. 11. P. 1153–1166. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801821>
15. Muzart J. Palladium-catalysed reactions of alcohols. Part C: Formation of ether linkages / *Tetrahedron*. 2005. V. 61. P. 5955–6008. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2005.04.002>
16. Jackstell R., Gómez Andreu M., Frisch A., Selvakumar K., Zapf A., Klein H., Spannenberg A., Röttger D., Briel O., Karch R., Beller M. A highly efficient catalyst for the telomerization of 1,3-dienes with alcohols: first synthesis of a monocarbene-palladium(0)–olefin complex // *Angewandte Chemie International Edition*. 2002. V. 41. P. 986–989. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020315\)41:6<986::AID-ANIE986>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020315)41:6<986::AID-ANIE986>3.0.CO;2-M)
17. Jackstell R., Frisch A., Beller M., Röttger D., Malaun M., Bildstein B. Efficient telomerization of 1,3-butadiene

- with alcohols in the presence of in situ generated palladium(0)carbene complexes // *J. of Mol. Catalysis A: Chemical*. 2002. V. 185. P. 105–112. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00068-7](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00068-7)
18. *Peruzzo D., Drelon M., Dumont C., Mortreux A., Suisse L., Sauthier M.* Palladium catalyzed telomerization of bio-based polyols with atmospheric pressure bubbling butadiene // *Molecular Catalysis*. 2021. V. 502. P. 111369. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111369>
 19. *Prinz T., Driessen-Hölscher B.* Biphasic Catalyzed telomerization of butadiene and ammonia: kinetics and new ligands for regioselective reactions // *Chemistry – A European J.* 1999. V. 5. P. 2069–2076. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(19990702\)5:7<2069::AID-CHEM2069>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19990702)5:7<2069::AID-CHEM2069>3.0.CO;2-K)
 20. *Santos Fonseca G., de Souza R.F., Dupont J.* Biphasic telomerization of 1,3-butadiene with HNEt₂ catalyzed by palladium/sulphonated-phosphine complexes // *Catalysis Communications*. 2002. V. 3. P. 377–380. [https://doi.org/10.1016/S1566-7367\(02\)00146-2](https://doi.org/10.1016/S1566-7367(02)00146-2)
 21. *Estrine B., Bouquillon S., Hénin F., Muzart J.* Recycling in telomerization of butadiene with D-xylose: Pd(TPPTS)_n-KF/Al₂O₃ as an active catalyst // *Applied Organometallic Chemistry*. 2007. V. 21. P. 945–946. <https://doi.org/10.1002/aoc.1316>
 22. *Zahreddine W., Karamé I., Pinel C., Djakovitch L., Rataboul F.* First study on telomerization of chitosan and guar hemicellulose with butadiene: Influence of reaction parameters on the substitution degree of the biopolymers // *Molecular Catalysis*. 2020. V. 483. P. 110706. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110706>
 23. *Mesnager J., Quettier C., Lambin A., Rataboul F., Pinel C.* Telomerization of butadiene with starch under mild conditions // *ChemSusChem*. 2009. V. 2. P. 1125–1129. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110706>
 24. *Yoshimura N.* Telomerization (hydrodimerization) of olefins // *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds. A Comprehensive Handbook in Two Volumes / Boy Cornils W. A. H. – Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996. P. 351–357. https://doi.org/10.1002/9783527619351.ch2c*
 25. *van Leeuwen P.W.N.M., Clément N.D., Tschan M.J.L.* New processes for the selective production of 1-octene // *Coordination Chemistry Reviews*. 2011. V. 255. P. 1499–1517. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.10.009>
 26. *Jacobsen G.B., Pelt H.L., Schaart B.J.* Continuous process for the telomerization of conjugated dienes // Patent WO № 91/09822 (to Dow Benelux) // *Chem. Abstr.* 1991. V. 115. P. 158514.
 27. *Briggs J., Patton J., Vermaire-Louw S., Margl P., Hagen H., Beigzadeh D.* An improved process for telomerization of butadiene // Patent WO № 2010/019360 (to Dow Benelux). 2010 // *Chem. Abstr.* V. 152. P. 290562.
 28. *Torrente-Murciano L., Lapkin A., Nielsen D.J., Fallis I., Cavell K.J.* Telomerisation of long-chain dienes with alcohols using Pd(IMes)(dvds) catalyst // *Green Chemistry*. 2010. V. 12. P. 866–869. <https://doi.org/10.1039/B921573E>
 29. *Faßbach T.A., Kirchmann R., Behr A., Romanski S., Leinweber D., Vorholt A.J.* Telomerization of 1,3-butadiene with highly substituted alcohols using Pd/NHC-catalysts – Structure-reactivity-relationship of the O-nucleophile // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2016. V. 423. P. 526–532. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.05.002>
 30. *Völkl L., Recker S., Niedermaier M., Kiermaier S., Strobel V., Maschmeyer D., Cole-Hamilton D., Marquardt W., Wasserscheid P., Haumann M.* Comparison between phosphine and NHC-modified Pd catalysts in the telomerization of butadiene with methanol – A kinetic study combined with model-based experimental analysis // *J. of Catalysis*. 2015. V. 329. P. 547–559. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.004>
 31. *Jackstell R., Harkal S., Jiao H., Spannenberg A., Borgmann C., Röttger D., Nierlich F., Elliot M., Niven S., Cavell K., Navarro O., Viciu M.S., Nolan S.P., Beller M.* An industrially viable catalyst system for palladium-catalyzed telomerizations of 1,3-butadiene with alcohols // *Chemistry – A European J.* 2004. V. 10. P. 3891–3900. <https://doi.org/10.1002/chem.200400182>
 32. *Huo C.-F., Jackstell R., Beller M., Jiao H.* Mechanistic study of palladium-catalyzed telomerization of 1,3-butadiene with methanol // *J. of Molecular Modeling*. 2010. V. 16. P. 431–436. <https://doi.org/10.1007/s00894-009-0544-8>
 33. *Clement N.D., Routaboul L., Grotevendt A., Jackstell R., Beller M.* Development of palladium-carbene catalysts for telomerization and dimerization of 1,3-dienes: from basic research to industrial applications // *Chemistry – A European J.* 2008. V. 14. P. 7408–7420. <https://doi.org/10.1002/chem.200800858>
 34. *Nielsen D.J., Cavell K.J.* Pd-NHC complexes as catalysts in telomerization and aryl amination reactions // *N^o Heterocyclic Carbenes in Synthesis*. 2006. P. 73–102. <https://doi.org/10.1002/chem.200800858>