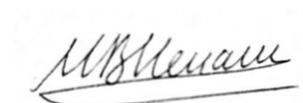


МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Ненасева Мария Владимировна

**Азотсодержащие родиевые каталитические системы в тандемных
реакциях на основе гидроформилирования**

1.4.12. Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2024

Диссертация подготовлена на кафедре химии нефти и органического катализа
Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научные руководители: **Кардашева Юлия Сергеевна**

кандидат химических наук

Горбунов Дмитрий Николаевич

кандидат химических наук

Официальные Капустин Владимир Михайлович

оппоненты: *доктор технических наук, профессор,*

ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа
(национальный исследовательский университет) имени И.М.
Губкина»; Факультет химической технологии и экологии,
заведующий кафедрой технологии переработки нефти

Локтева Екатерина Сергеевна

доктор химических наук, доцент,

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова», Химический факультет,
профессор кафедры физической химии

Грибанов Павел Сергеевич

кандидат химических наук,

ФГБУН Институт элементоорганических соединений им.
А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), Отдел
элементоорганических соединений, старший научный сотрудник
лаборатории экологической химии (№126)

Защита диссертации состоится «29» марта 2024 г. в 11 ч. 00 мин. на заседании
диссертационного совета МГУ.014.7 Московского государственного университета имени
М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр. 3, МГУ
имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, аудитория 446.

E-mail: 7422990@mail.ru (ученый секретарь)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки
МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте
<https://dissovet.msu.ru/dissertation/2888>

Автореферат разослан «__» февраля 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.7,
кандидат химических наук

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Реакция гидроформилирования – образование альдегидов из олефинов и синтез-газа – является важной составляющей современной химической промышленности, обеспечивающей переработку непредельных углеводородов в различные кислородсодержащие продукты: помимо, собственно, альдегидов, это синтезируемые из них первичные спирты, кислоты и их производные, характеризующиеся широким спектром применений. При этом, поскольку альдегиды обладают высокой реакционной способностью, реакция гидроформилирования представляет собой удобную платформу для создания тандемных процессов на ее основе. Тандемные процессы, в ходе которых две или более стадии получения того или иного продукта совмещаются в одной реакции, позволяют снизить капитальные затраты, а также энергоемкость и количество вредных выбросов производства. Известны различные тандемные реакции, среди которых можно выделить гидроформилирование-гидрирование, продуктами которого являются первичные спирты, и гидроаминометилирование, последовательность гидроформилирования, аминирования альдегида и восстановления его продукта до амина.

В качестве промышленных катализаторов гидроформилирования на данный момент используются комплексы кобальта и родия. Комплексы родия, особенно в сочетании с фосфорсодержащими лигандами, обладают значительно более высокой активностью в гидроформилировании в мягких условиях, тем не менее, комплексы кобальта, которые исторически были первыми катализаторами этой реакции, по сей день применяются на многих производствах. Использование более дорогостоящего родия повышает требования к эффективности выделения катализатора из реакционных смесей, что особенно сложно в случае гидроформилирования высших олефинов. Кроме того, именно комплексы кобальта с алифатическими фосфинами применяются в единственном на данный момент промышленном процессе прямого получения первичных спиртов из олефинов посредством тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования, требующем сравнительно жестких условий. В то же время, в научной литературе имеются сведения о различных типах родиевых каталитических систем, которые также способны катализировать эту тандемную реакцию. Один из таких типов – системы с азотсодержащими лигандами, в частности, с третичными аминами (NR_3). Хотя на настоящий момент азотсодержащие лиганды по большей части уступают классическим фосфорным в обеспечении высокой региоселективности и прочного связывания родия, они обладают такими преимуществами как более высокая доступность, простота синтеза, устойчивость к воздействию кислорода воздуха, а также, в большинстве случаев, существенно более низкая токсичность.

Высокая эффективность родиевых систем в гидроформилировании при мягких условиях позволяет считать актуальной разработку новых родий-катализируемых тандемных процессов для промышленного использования. В рамках данной темы требуется более подробное изучение систем с азотсодержащими лигандами, активных в таких реакциях, для более глубокого понимания их функционирования, а также развитие эффективных методов отделения катализаторов от реакционной смеси.

Степень разработанности темы исследования. В литературе приводится значительный объем сведений о функционировании систем Rh/NR_3 в тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования широкого круга субстратов, однако ряд вопросов, связанных с механизмом данного процесса, состоянием родия в условиях реакции, а также с закономерностями его отдельных стадий, остается не до конца изученным. На момент начала работы над настоящим исследованием, были известны гетерогенные катализаторы типа Rh/NR_3 на основе некоторых полимеров, а также силикагеля, однако о создании гибридных полимерно-силикатных и полиуретановых катализаторов этого типа не сообщалось. Также не было описано двухфазных родийсодержащих систем, активных в тандемном гидроформилировании-гидрировании. Другая интересная тандемная реакция на основе

гидроформилирования, требующая дополнительной гидрирующей активности катализатора – гидроаминометилирование, – в бесфосфорных системах с азотсодержащими лигандами в настоящее время малоизучена.

Цель настоящей работы – определение закономерностей реакции tandemного гидроформилирования-гидрирования непредельных соединений в системах типа Rh/NR₃, в частности, ее отдельных стадий, а также создание новых каталитических систем такого типа с возможностью многократного использования в реакциях гидроформилирования-гидрирования и гидроаминометилирования.

В рамках работы были поставлены **следующие задачи**:

- изучить закономерности отдельных стадий tandemного процесса гидроформилирования-гидрирования, а именно гидроформилирования олефинов и гидрирования альдегидов в гомогенных системах типа Rh/NR₃, охарактеризовать состояние родия в этих системах методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии *in situ* и установить взаимосвязь между состоянием каталитической системы и ее активностью;

- разработать и исследовать новые легко отделяемые родиевые каталитические системы на основе триэаноламина, а именно двухфазные каталитические системы и твердые полиуретановые катализаторы, активные в гидроформилировании и tandemных реакциях на его основе.

- разработать и исследовать новые родиевые каталитические системы на основе полиэтиленimina и полиаллиламина, пригодные для многократного использования в tandemной реакции гидроформилирования-гидрирования олефинов

Объект и предмет исследования. Объект исследования – tandemные реакции гидроформилирования-гидрирования и гидроаминометилирования олефинов в системах типа Rh/NR₃. Предмет исследования – взаимосвязь строения азотсодержащих лигандов, состояния родия и других факторов с активностью системы в гидроформилировании олефинов и гидрировании альдегидов, а также закономерности функционирования новых каталитических систем такого типа.

Методология и методы исследования. Каталитические эксперименты проводили в стальных автоклавах периодического действия; анализ состава продуктов реакции осуществляли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ), спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и хроматомасспектрометрии (ГХ-МС). Родиевые комплексы в растворах исследовали методами рентгеновской абсорбционной спектроскопии (X-Ray Absorption spectroscopy, XAS), спектроскопии ЯМР и ИК-спектроскопии. Состав и структуру синтезированных твердых катализаторов изучали методами ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ), атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Научная новизна

1. Система Rh/NR₃ впервые охарактеризована методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии в условиях tandemной реакции гидроформилирования-гидрирования. Установлены новые закономерности протекания отдельных стадий tandemной реакции, а именно гидроформилирования олефинов и гидрирования альдегидов в этих системах. Впервые показано, что добавление аминов снижает степень кластеризации родия.

2. Впервые разработана и изучена двухфазная система типа Rh/NR₃ для tandemного гидроформилирования-гидрирования и гидроаминометилирования олефинов с возможностью отделения и многократного использования полярной родийсодержащей фазы.

3. Впервые получены и охарактеризованы физико-химическими методами исследования бесфосфорные полиуретановые катализаторы, активные в гидроформилировании.

4. Впервые показано, что метилирование полиэтиленimina делает возможным его применение в качестве макролиганда в тандемном гидроформилировании-гидрировании. Продемонстрирована возможность многократного использования систем на его основе в двухфазных условиях, а также с отделением продуктов гидроформилирования-гидрирования этилена методом атмосферной перегонки.

5. Впервые синтезированы и охарактеризованы физико-химическими методами исследования родиевые катализаторы гидроформилирования-гидрирования на основе гибридных силикатно-полимерных азотсодержащих материалов.

Теоретическая и практическая значимость. Для развития теоретических представлений о протекании тандемных реакций в системах Rh/NR₃ особое значение имеют результаты, полученные при изучении влияния строения азотсодержащих лигандов на стадии гидроформилирования олефинов и гидрирования альдегидов, а также на формирование связей родия с лигандом и кластеризацию родия в условиях реакции. В то же время, способствуя уточнению понимания наблюдаемых явлений, эти данные могут быть использованы и для разработки новых промышленных процессов на основе гидроформилирования. Кроме того, в работе описано несколько новых каталитических систем, активных в гидроформилировании и тандемных реакциях на его основе. Отличительной особенностью некоторых из них является достаточно высокая стабильность при многократном использовании, что также может способствовать дальнейшим исследованиям, направленным на создание промышленных процессов получения кислородсодержащих продуктов мало- и среднетоннажной химии.

Положения, выносимые на защиту:

- Присутствие третичных аминов в родиевой каталитической системе снижает степень кластеризации родия в условиях тандемного гидроформилирования-гидрирования, при этом основной вклад в стадию гидрирования альдегидов вносится моонуклеарными или низконуклеарными комплексами, в которых родий непосредственно связан с азотсодержащим лигандом.
- Двухфазные родиевые системы с триэтаноломином активны в тандемных реакциях гидроформилирования-гидрирования и гидроаминометилирования, причем родийсодержащая полярная фаза может быть использована в сериях повторных опытов без существенного снижения выходов целевых продуктов.
- Метилированный полиэтиленimin может выступать в качестве лиганда в родиевых каталитических системах как для гомогенного, так и для двухфазного гидроформилирования-гидрирования, в обоих случаях системы могут быть использованы многократно.
- Гетерогенные родиевые катализаторы на основе метилированных гибридных силикатно-полимерных материалов активны и пригодны для многократного использования в тандемном гидроформилировании-гидрировании олефинов.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии во всех этапах выполнения диссертационной работы, таких как сбор и анализ литературных данных по теме исследования, синтез катализаторов, проведение каталитических опытов, обработка, интерпретация и оформление экспериментальных данных, обсуждение полученных результатов, их подготовка к публикации в научных журналах и представлению на научных конференциях. Во всех опубликованных в соавторстве работах по теме диссертационной работы вклад Ненашевой М.В. является основополагающим.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и РИНЦ и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.12. Нефтехимия, 9 тезисов докладов – на российских и международной конференциях.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на XIII, XIV и XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2021,

2022 и 2023), 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» (Новосибирск, 2021), XII Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Грозный, 2021) и XIII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии «Современные проблемы газохимии» (Москва, 2023).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 183 страницах машинописного текста, содержит 114 рисунков и 21 таблицу. Список литературы включает 252 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, изложены научная новизна, а также теоретическая и практическая значимость результатов исследования.

Обзор литературы посвящен современному состоянию исследований гидроформилирования и тандемных реакций на его основе в гомогенных и гетерогенных бесфосфорных азотсодержащих каталитических системах.

Экспериментальная часть описывает использованные в работе реагенты, методики синтеза катализаторов, проведения каталитических экспериментов и анализа их результатов, а также физико-химические методы анализа катализаторов и использованные в работе приборы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Исследование гомогенных систем Rh/NR₃ в отдельных стадиях тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования.

Реакцию гидроформилирования-гидрирования (рис. 1), катализируемую комплексами родия в присутствии третичных аминов, изучают с 1970х годов, однако подавляющее большинство исследований было сосредоточено на изучении закономерностей тандемного процесса в целом, тогда как для более глубокого понимания функционирования систем данного типа интересно изучить закономерности каждой стадии в отдельности; помимо более точных фундаментальных сведений, такое исследование может способствовать более тонкой настройке тандемного процесса. Ранее было продемонстрировано, что на выходы спиртов в тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования влияют как стерические, так и электронные свойства лигандов. Первым вопросом, исследуемым в настоящей работе, было влияние строения азотсодержащего лиганда (Рис. 2) на стадии гидроформилирования олефинов и гидрирования альдегидов. Результаты этих опытов представлены на Рис. 3-4.

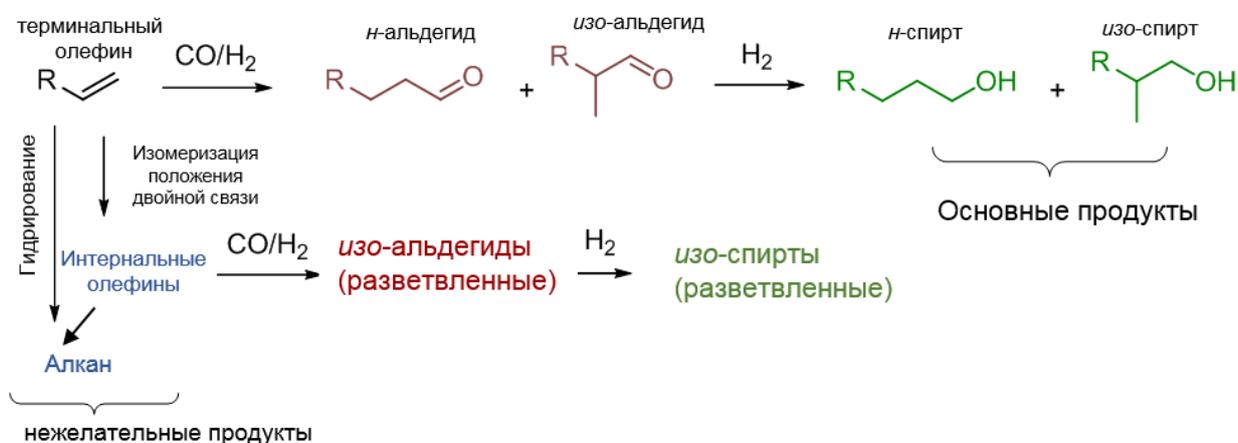


Рисунок 1. Схема реакции тандемного гидроформилирования-гидрирования олефинов и сопровождающих ее побочных процессов.

Как видно из Рис. 3, в изучаемых условиях присутствие большинства азотсодержащих лигандов понижает активность системы в реакции гидроформилирования. Добавление триизобутиламина практически не повлияло как на выход альдегидов, так и на региоселективность гидроформилирования: это может служить указанием на то, что в силу стерических затруднений родий слабо взаимодействует с триизобутиламином. Добавление азотсодержащих соединений, не являющихся аминами, пиридина и N-метилпирролидона, также оказало достаточно слабое влияние на производительность системы. Из аминов, промотирующих гидрирование альдегидов (Рис. 4б), наименьшее влияние на общий выход оксигенатов оказал N-метилпирролидин (NMP-dine), в реакции с ним также образовалось наибольшее количество спиртов.

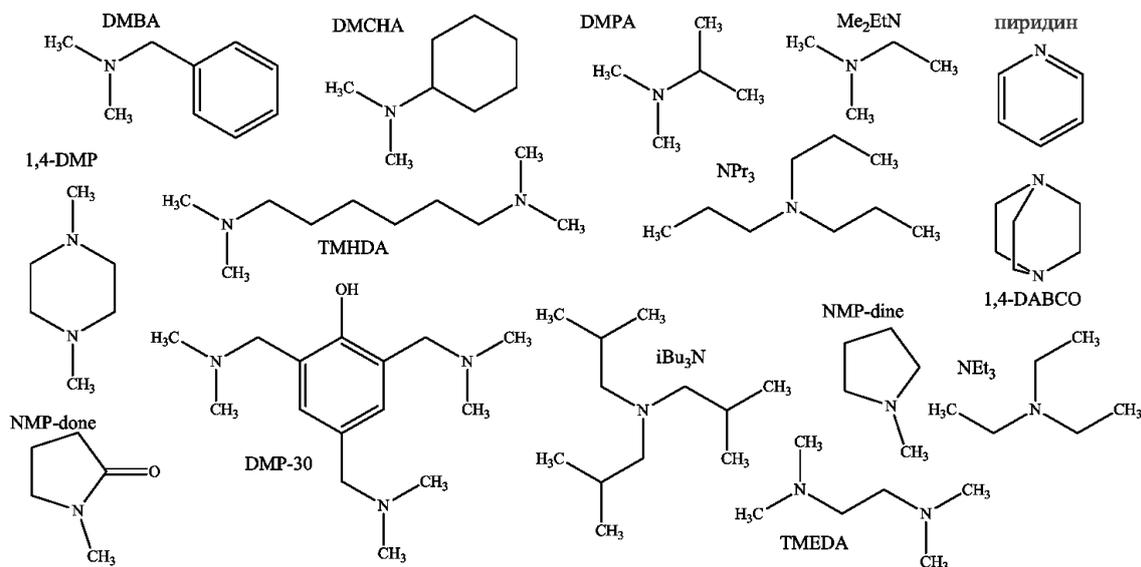


Рисунок 2. Структуры использованных азотсодержащих лигандов.

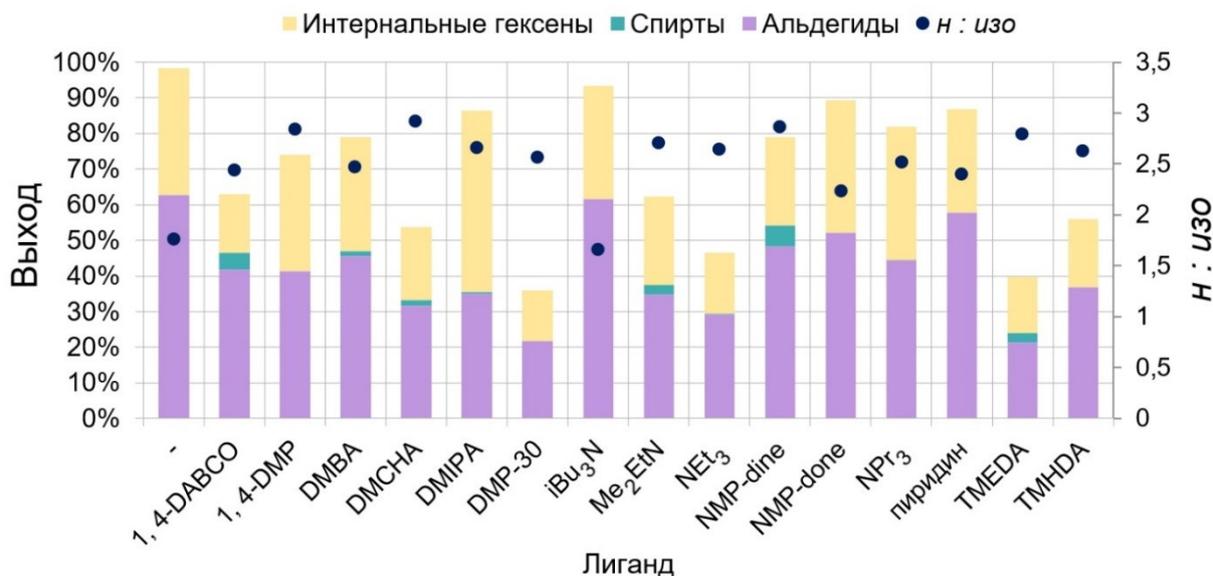


Рисунок 3. Гидроформилирование гексена-1 в системах Rh/N-лиганд с лигандами различного строения. Условия: Rh(асас)(CO)₂ 1 мг, гексен-1 0.5 мл, N : Rh = 470 : 1, толуол 4-х мл (x – объем лиганда), 90°C, 4.5 МПа (CO : H₂ = 1:1), 1.5 ч.

Чтобы установить, влияет ли концентрация лиганда на активность системы в гидроформилировании, мы изучили эту зависимость на примере триэтиламина, а также провели несколько опытов с лигандами *i*Bu₃N и NMP-dine при меньших временах реакции (Рис. 4а). В связи с уменьшением времени реакции, образования спиртов ни в одном из опытов зафиксировано не было. Можно видеть, что триэтиламин значительно снижает активность системы в гидроформилировании даже

при низких концентрациях. Выходы альдегидов быстро уменьшаются до достижения соотношением N : Rh значений 100:1-200:1, после чего снижение происходит медленнее: по-видимому, именно эта «остаточная» активность позволяет системам Rh/NR₃ достаточно эффективно катализировать тандемный процесс гидроформилирования-гидрирования при высоких значениях данного соотношения, которые предпочтительны для второй стадии. Добавление NMP-dine также снижает выход альдегидов, однако при более высоких концентрациях лиганда это влияние несколько менее выражено, чем для триэтиламина: так, при N : Rh = 460:1 выход альдегидов не уменьшился по сравнению с системой с N : Rh = 100:1. Триизобутиламин, как и в предыдущей серии опытов, имел наименьшее влияние на активность родия в гидроформилировании, причем, что интересно, скорее положительное: по-видимому, при более длительном времени реакции этот эффект нивелируется.

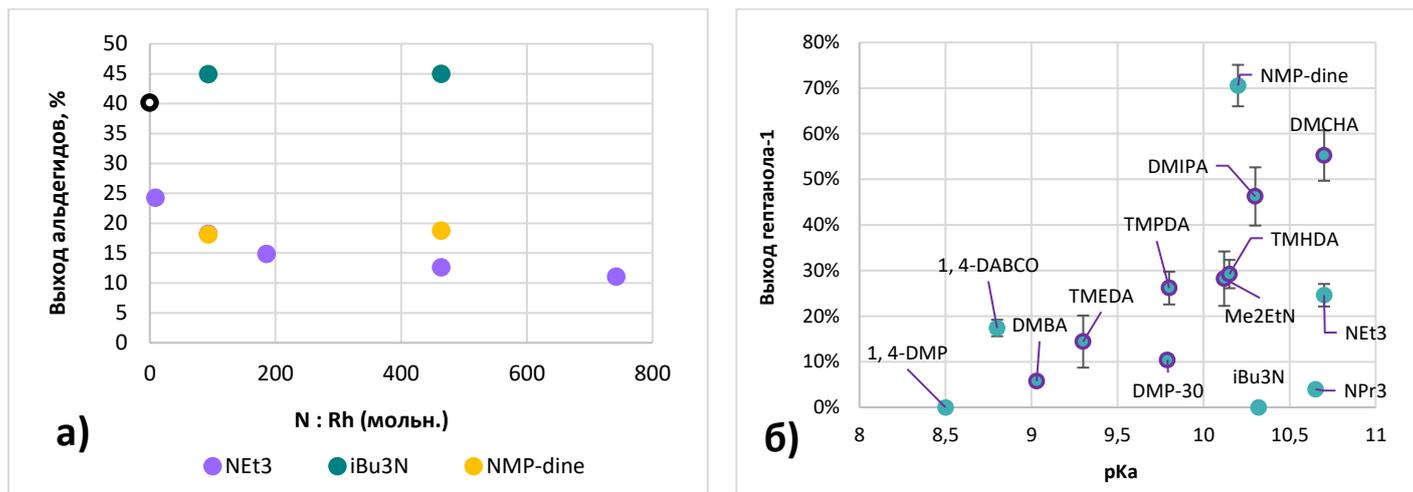


Рисунок 4. а) Гидроформилирование гексена-1 при различных соотношениях N : Rh. Условья: Rh(acac)(CO)₂ 1 мг, гексен-1 0.4 мл, толуол 4-х мл (x – объем лиганда), 90°C, 4.5 МПа (CO : H₂ = 1:1), 1 ч. б) Сопоставление активности систем Rh/третичный амин в гидрировании гептанола и констант кислотности аминов. Условья: Rh(acac)(CO)₂ 1 мг, гептанола 0.47 мл, N : Rh = 470 : 1, толуол 4-х мл (x – объем лиганда), 90°C, 3 МПа (CO : H₂ = 1:1), 1.5 ч.

При этом (Рис. 4б) триизобутиламин, будучи третичным амином, не промотирует реакцию гидрирования альдегида в исследованных условиях, что служит дополнительным свидетельством его достаточно слабого взаимодействия с родием. Активность систем с третичными аминами в гидрировании альдегида явно коррелирует с их основностью. Если рассматривать только диметиламины, использованные в этой серии (на Рис. 4б обведены фиолетовым цветом), то корреляция становится близка к линейной. Стерический фактор, однако, также играет роль в процессе гидрирования альдегидов: так, в ряду iBu₃N – NPr₃ – NEt₃ выходы гидрирования ниже, чем можно было бы ожидать исходя из их высоких значений pKa, обусловленных донорным эффектом трех алкильных групп. Разница в основности между NPr₃ и NEt₃ невелика, и, по-видимому, существенное увеличение выхода спирта при переходе от первого ко второму также обусловлено преимущественно увеличением доступности третичного атома азота. Таким образом, не отрицая определенного влияния стерического фактора, можно заключить, что высокая электронная плотность на атоме азота является определяющей характеристикой для способности лиганда промотировать стадию гидрирования альдегида. При этом аналогичной корреляции основности амина с выходом в реакции гидроформилирования гексена-1 не наблюдалось. В ряду iBu₃N – NPr₃ – NEt₃ активность в этой реакции, напротив, возрастала, по-видимому, отражая ослабление взаимодействия родия с азотом.

В ранее опубликованных работах при помощи *in situ* ИК и ЯМР-спектроскопии было установлено присутствие в системах Rh/NR₃ карбонильных полядерных кластеров родия, образующихся в условиях

реакции, однако роль этих кластеров в тандемном процессе не была определена с достаточной ясностью. В связи с этим, мы провели серию опытов (Рис. 5), направленную на изучение зависимости активности системы Rh/NEt₃ в гидрировании гептанола от концентрации родия (Рис. 5а), триэтиламина (Рис. 5б) и обоих этих компонентов с сохранением постоянного соотношения Rh:N (Рис. 5в). Увеличение концентрации родия, амина и обоих этих компонентов во всех случаях приводило к повышению выхода спирта, однако удельная активность в пересчете на атом родия характеризовалась другой зависимостью: если в последних двух случаях она также возрастала, то в первом последовательно снижалась. Снижение удельной активности системы с увеличением концентрации металла является одним из важных признаков образования кластеров, а также того, что реакция преимущественно проходит на моноядерных комплексах, тогда как кластеры в ней менее активны. Следует отметить, что возможно и другое схожее объяснение – низкая активность именно больших кластеров в реакции при высокой активности малых кластеров; различить эти случаи между собой достаточно сложно. При этом повышение концентрации родия вместе с увеличением концентрации амина (Рис. 5в) приводит к росту удельной активности, что в рамках данного рассуждения можно было бы объяснить тем, что амин способен препятствовать образованию полиядерных родиевых кластеров.

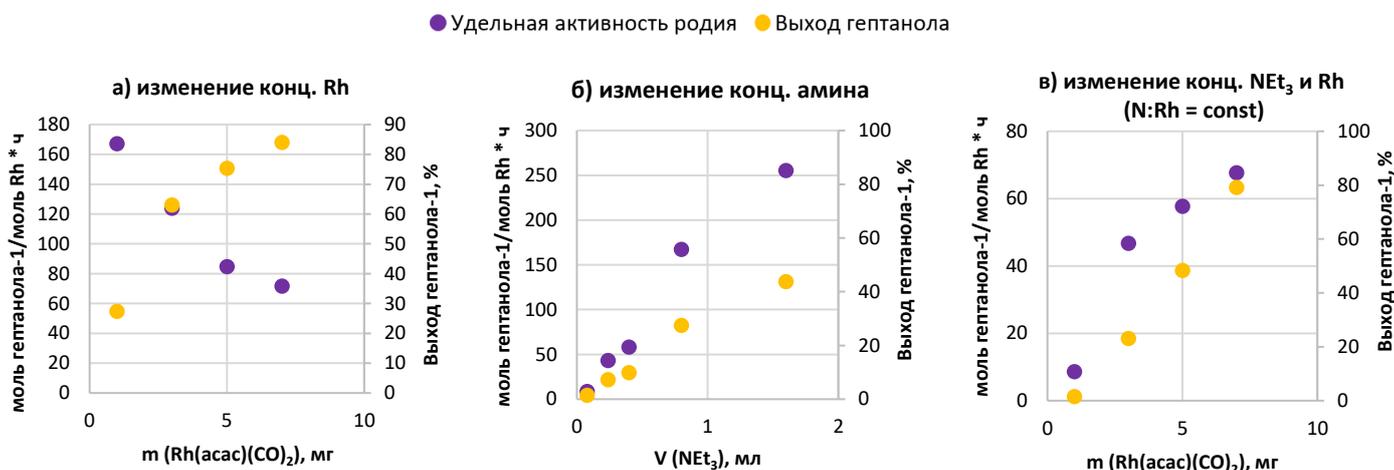


Рисунок 5. Гидрирование гептанола при различных концентрациях родия и триэтиламина. Условия: гептанола 0.3 мл, толуол 3-х мл (x – объем триэтиламина), изопропанол 2 мл, 90°C, 3 МПа (CO : H₂ = 1:1), 1 ч; а) NEt₃ 0.8 мл; б) Rh(acac)(CO)₂ 1 мг; в) N : Rh = 150 : 1.

В настоящей работе мы впервые использовали метод рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS, X-Ray Absorption Spectroscopy) *in situ* для изучения систем данного типа. Спектры регистрировались в Курчатовском комплексе синхротронно-нейтронных исследований. Для обеспечения возможности регистрации спектров, в стальном автоклаве были проделаны два коаксиальных отверстия, отверстия большего диаметра на том же уровне были проделаны и в термостатируемой печи. В автоклав вставляли тефлоновый вкладыш, плотно прилежавший к его стенкам. Он обеспечивал герметичность системы, не препятствуя прохождению излучения. Внутри вкладыша помещали якорь магнитной мешалки. Для регистрации спектров *in situ* перемешивание замедляли. Предварительно для всех растворов в автоклаве регистрировали спектры в комнатных условиях. На Рис. 6 приведены спектры XAS и EXAFS (дальней тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения) для растворов в комнатных условиях и в условиях реакции. Результаты анализа для растворов в комнатных условиях приведены в Таб. 1. Первые спектры регистрировались без добавления амина. Полученные данные совпадают с общепринятыми представлениями о строении комплекса Rh(acac)(CO)₂, где родий координирован с двумя лигандами CO и двумя атомами кислорода в ацетилацетонат-анионе. Добавление амина во всех трех случаях изменяет координационное окружение родия. Данные EXAFS не позволяют различать атомы

близких атомных масс в координационной сфере, однако по значительному увеличению общего координационного числа родия в спектрах растворов с NMP-dine и NEt_3 можно утверждать, что происходит прямое взаимодействие родия с азотсодержащим лигандом. Добавление триизобутиламина также вызывает некоторые изменения в координационной сфере родия, однако не приводит к существенному увеличению общего координационного числа. Общий вид спектров (Рис. 6а) указывает на то, что в случае добавления триизобутиламина окружение родия ближе к наблюдаемому в растворе $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ без амина.

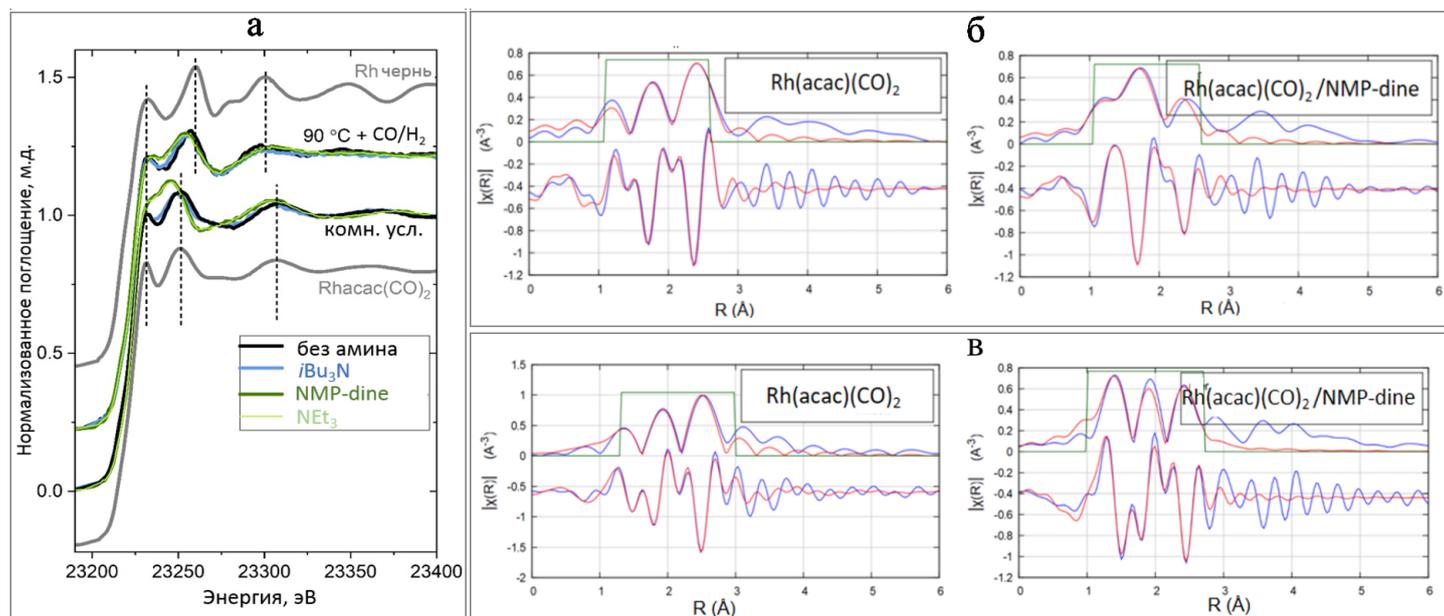


Рисунок 6. а) Спектры XAS систем Rh/NR_3 в комнатных условиях и в условиях реакции (90°C , 3.0 МПа ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$)). Состав смесей: $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 10 мг, амин 0.014 моль, толуол/изопронанол 1:2 об. 5-х мл (x – объем амина). б-в) Функции радиального распределения в родиевых комплексах по данным EXAFS (синие линии) в комнатных условиях (б) и в условиях реакции (в). Красные линии соответствуют теоретическим функциям, построенным по параметрам из Таб. 1 (б) и Таб. 2 (в).

Таблица 1. Параметры координационных сфер родия по данным EXAFS в комн. усл.

Образец	Координационная сфера	Координационное число	Расстояние	R-фактор
$\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$	C(CO)	2.11	1.86	0.03
	O(acac)	2.12	2.04	
$\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, NMP-dine	C(CO)	1.5	1.86	0.03
	C/O/N	2.0	1.97	
	C/O/N	3.0	2.11	
$\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, NEt_3	C(CO)	1.2	1.84	0.02
	C/O/N	3.0	2.02	
	C/O/N	1.0	2.16	
$\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, $i\text{Bu}_3\text{N}$	C(CO)	1.4	1.84	0.04
	C/O/N	0.9	1.95	
	C/O/N	1.8	2.1	

В условиях реакции во всех спектрах (Рис. 6в, Табл. 2) регистрируются значительные изменения, прежде всего, связанные с появлением в системах связей Rh-Rh, что хорошо согласуется с литературными данными. Однако наибольшее число этих связей обнаруживается в системе без амина (к.ч. Rh-Rh = 2.7), несколько меньше их становится при добавлении $i\text{Bu}_3\text{N}$, а минимальное число таких связей

регистрируется в системах с NEt_3 и NMP-dine. В ходе дополнительных опытов в аналогичных условиях с добавлением субстратов (гексена-1 и гептанола) установлено, что в системе растворителей толуол/изопропанол и при повышенной по сравнению с предыдущими опытами (Рис. 3-4) концентрациях родия, система без лиганда более активна в гидроформилировании и существенно менее активна в гидрировании по сравнению с системой Rh/NEt_3 , а замена NEt_3 на $i\text{Bu}_3\text{N}$ приводит к увеличению выхода альдегидов в гидроформилировании и значительному снижению выхода спирта в гидрировании гептанола., т.е. в данных условиях наблюдаются закономерности, сходные с установленными ранее.

Таблица 2. Параметры координационных сфер родия по данным EXAFS в условиях реакции гидроформилирования-гидрирования.

Образец	Координационная сфера	Координационное число	Расстояние	R-фактор
$\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$	C(CO)	2.0	1.90	0.02
	C/O	1.0	2.09	
	Rh	2.7	2.74	
$\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, NMP-dine	C(CO)	0.9	1.90	0.04
	C/O/N	2.0	1.96	
	C/O/N	1.6	2.14	
	Rh	1.0	2.70	
$\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, NEt_3	C(CO)	1.2	1.88	0.01
	C/O/N	1.3	1.95	
	C/O/N	1.1	2.17	
	Rh	0.7	2.70	
$\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, $i\text{Bu}_3\text{N}$	C(CO)	1.0	1.89	0.02
	C/O/N	1.3	1.97	
	C/O/N	1.2	2.14	
	Rh	1.6	2.74	

Таким образом, на основании полученных данных можно заключить что третичные амины в больших концентрациях способны частично подавлять кластеризацию родия, образуя монородиевые гидридокарбонильные комплексы или небольшие кластеры, содержащие связь Rh-N, которые активны в гидрировании альдегидов, но неактивны или малоактивны в гидроформилировании олефинов, при этом повышенная электронная плотность на атоме азота способствует увеличению активности комплексов в гидрировании. Лиганды с объемными заместителями, такие как $i\text{Bu}_3\text{N}$, оказывают меньшее влияние на координационную сферу родия, по-видимому, не образуя достаточного количества связей Rh-N, чем и объясняется тот факт, что активность системы $\text{Rh}/i\text{Bu}_3\text{N}$ близка к активности системы без амина, как в гидрировании, так и в гидроформилировании. Они могут снижать число связей Rh-Rh в условиях реакции, но это не приводит к существенным изменениям в каталитических характеристиках, поскольку для гидрирования альдегидов необходимо наличие связей Rh-N, а в гидроформилировании гидридокарбонильные кластеры обладают удовлетворительной активностью. В комнатных условиях (до реакции) наблюдается сходная картина: если амины, эффективно промотирующие гидрирование альдегидов, определенно образуют новые связи с родиевыми центрами, эффект от добавления $i\text{Bu}_3\text{N}$, хотя и существует, оказывается значительно менее выражен.

2. Создание новых каталитических систем типа Rh/NR_3 с возможностью многократного использования

Возможность эффективного многократного использования каталитической системы является важнейшей характеристикой, определяющей ее перспективы в промышленном катализе. Она имеет особенно большое значение в случае применения такого дорогостоящего металла как родий. В настоящем

исследовании разработано и испытано нескольких новых каталитических систем типа Rh/NR₃, пригодных для многократного использования в реакции тандемного гидроформилирования-гидрирования и гидроаминометилирования: это двухфазные системы, твердые катализаторы и гомогенная система, для которой показана возможность повторного использования родийсодержащего остатка после отделения легких продуктов методом атмосферной перегонки. В качестве основы для создания этих систем были выбраны триэтаноламин и полимеры с высоким содержанием азота, полиэтиленимин и полиаллиламин. Следует отметить, что на момент начала данного исследования сведений о двухфазных системах типа Rh/N для тандемного гидроформилирования-гидрирования в научной литературе не было.

2.1. Каталитические системы на основе триэтанолamina

2.1.1. Двухфазные каталитические системы на основе триэтанолamina

Мы предположили возможность использования в двухфазном гидроформилировании-гидрировании триэтанолamina (ТЕОА). Это вещество, представляющее собой вязкую бесцветную жидкость, широко используется в изготовлении лекарственных и косметических средств. Его производят из аммиака и этиленоксида в объемах, измеряемых сотнями тысяч тонн в год. Триэтаноламин хорошо растворим в воде и плохо смешивается с неполярными органическими растворителями, благодаря чему он может не только выступать в роли водорастворимого лиганда в двухфазной системе вода – неполярный растворитель, но и сам образовывать отдельную вязкую фазу, легко отделяемую от растворителей-углеводородов. При нагревании (65°C) и интенсивном перемешивании Rh(acac)(CO)₂ растворяется как в водном растворе триэтанолamina, так и в чистом триэтанолamine. Этим способом мы предварительно подготавливали полярные родийсодержащие фазы, которые в дальнейшем испытывали в двухфазном гидроформилировании-гидрировании. На Рис. 7 представлены результаты опытов по многократному использованию полярной фазы Rh/ТЕОА в шести последовательных реакциях гидроформилирования-гидрирования октена-1 в сочетании с толуолом и додеканом в качестве неполярных растворителей, а также эксперименты с фазой Rh/ТЕОА/вода.

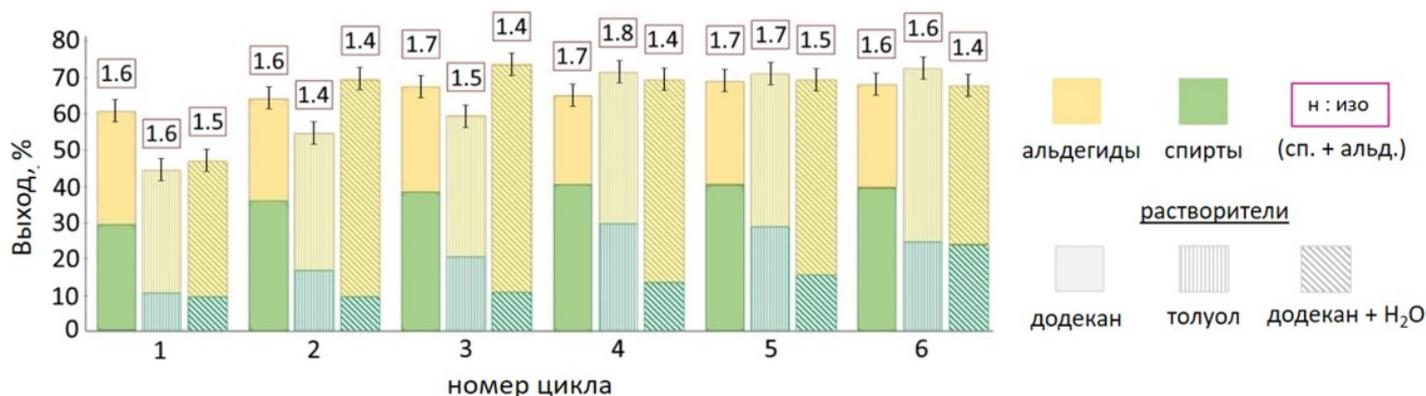
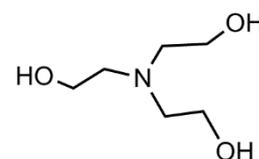
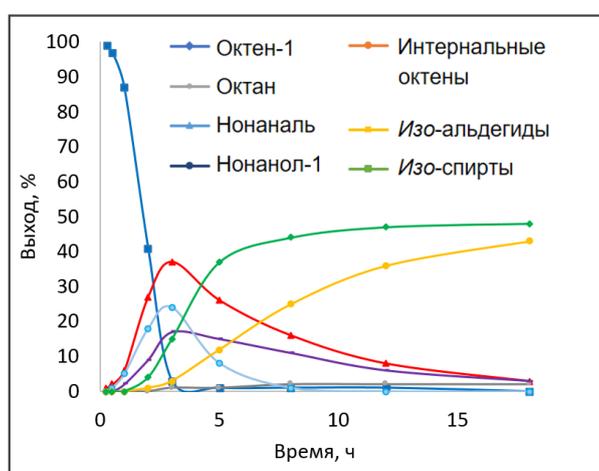


Рисунок 7. Многократное использование систем Rh/ТЕОА в гидроформилировании-гидрировании октена-1. Фаза Rh/ТЕОА 0.5 г, октен-1:Rh = 500:1, синтез-газ (СО:Н₂=1:1) 6.0 МПа, 100°C, 3 ч, неполярный растворитель 1.7 мл, Н₂O (где указана) 0.5 мл.

Все системы были активны как минимум в шести последовательных реакциях, при этом снижения выхода спиртов не наблюдалось. Наиболее высоких значений выходы спиртов достигали в системе Rh/ТЕОА-додекан. Выход спиртов в первой реакции был несколько ниже, чем в последующих. При добавлении воды выходы спиртов были наименьшими, что объясняется более низкими концентрацией родия и растворимостью реагентов в воде, однако возрастали от цикла к циклу, что может быть

следствием постепенной активации катализатора. Изучение зависимости выходов продуктов от времени (Рис. 8) показало, что в течение первого часа реакции происходит только гидроформилирование и изомеризация октена-1, тогда как активное образование спиртов начинается через 1-2 ч. Нонаналь образуется быстрее, чем его разветвленные изомеры, его гидрирование также проходит более активно: после 8 часов реакции он практически отсутствует в смеси, тогда как разветвленные спирты (в основном, 2-метилгептанол) продолжают накапливаться вплоть до 18 ч. За 18 ч достигнут выход спиртов 91%, при этом в смеси еще остаются интернальные октены и разветвленные альдегиды (по 3%). Следует отметить достаточно низкое содержание продукта гидрирования субстрата и его изомеров – октана (около 2%). Цвет полярной фазы постепенно менялся во временном интервале от 15 мин до 3 ч от желтого через оранжевый до ярко-красного, сохраняющегося на протяжении оставшегося времени реакции. При выходе спиртов около 50% было получено значение TOF образования спиртов равное 82 ч^{-1} , что приближается к цифре, приводимой в литературе для гомогенной системы Rh/диметилэтиламин (93 ч^{-1}) в оптимизированных условиях.

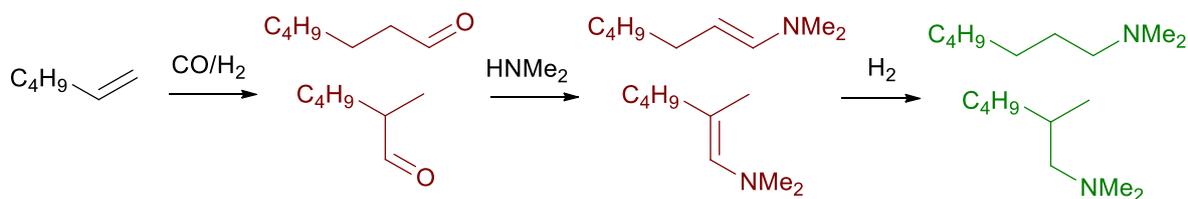


Субстрат	Выход оксигенатов, %	Выход спиртов, %	<i>n</i> : <i>изо</i> (альд. + спирты)
Гексен-1	67	63	1.2
Октен-1	65	56	1.6
Децен-1	77	59	1.3
Стирол	56	45	0.2
Циклогексен	6	6	-

Рисунок 8 (слева). Зависимость состава смеси продуктов реакции гидроформилирования-гидрирования октена-1 в системе Rh/TEOA – додекан от времени. Условия: фаза Rh/TEOA 0.5 г, октен-1:Rh = 840:1, додекан 1.7 мл, синтез-газ (CO:H₂=1:1) 6.0 МПа, 100°C. **Таблица 3** (справа). Тандемное гидроформилирование-гидрирование различных непредельных субстратов в системе Rh/TEOA – додекан. Условия: фаза Rh/TEOA 0.5 г, субстрат : Rh = 500:1, додекан 1.7 мл, синтез-газ (CO:H₂=1:1) 6.0 МПа, 8 ч, 90°C.

Ряд ненасыщенных субстратов был подвергнут гидроформилированию-гидрированию в системе Rh/TEOA – додекан (Табл. 3). Другие линейные олефины перерабатывались в спирты приблизительно с той же эффективностью, что октен-1, при этом явной зависимости выходов от длины цепи выявлено не было. В гидроформилировании-гидрировании стирола система также проявляла сравнимую активность, при этом в данном случае разветвлённых продуктов ожидаемо образовывалось больше, чем линейных. Циклогексен, субстрат с интернальной двойной связью, реагировал медленнее, причем весь образовавшийся альдегид за время реакции подвергся гидрированию.

Система Rh/TEOA – додекан также была испытана в реакции гидроаминометилирования:



Этот процесс представляет собой комбинацию трех последовательных реакций: гидроформилирования олефина, взаимодействие полученных альдегидов с аминами с образованием енаминов (в случае вторичных аминов) и иминов (в случае первичных аминов) и гидрирования этих соединений до третичных или вторичных аминов, соответственно. Т.к. для успешного протекания последней стадии требуется гидрирующая активность каталитической системы, мы предположили, что полярная фаза Rh/ТЕОА может эффективно применяться для осуществления гидроаминометилирования. В качестве реагентов использовались гексен-1 и водный раствор диметиламина, который хорошо смешивался с полярной фазой, что, возможно, также способствовало успешному протеканию тандемного процесса. Результаты пяти последовательных опытов представлены на Рис. 9а. Т.к. амин в реакции расходовался, мы добавляли его водный раствор после каждого цикла, за счет чего объем полярной фазы увеличивался, однако большого влияния на выход аминов это не оказало: он возрос от первого ко второму использованию на 13% и далее практически не изменялся. Таким образом, была показана возможность многократного использования данной каталитической системы в реакции гидроаминометилирования.

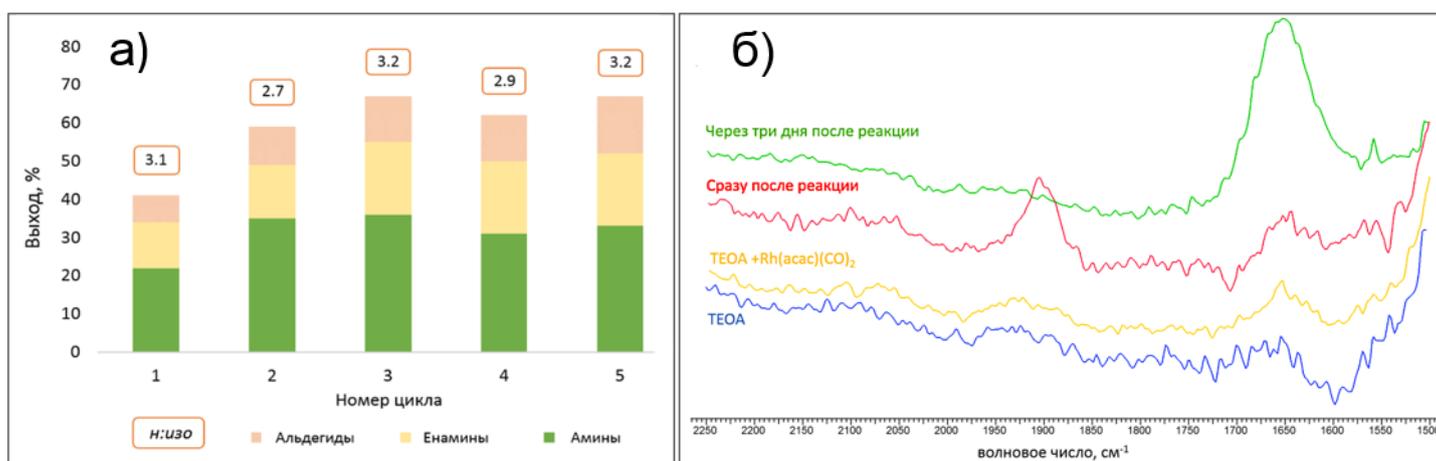


Рисунок 9. а) Гидроаминометилирование в системе Rh/ТЕОА/вода – додекан с субстратами гексен-1 и диметиламином. Условия: фаза Rh/ТЕОА 0.5 г, гексен-1:Rh = 500:1, додекан 1.7 мл, HNMe₂ (водный раствор 33%) 0.5 мл в первом цикле и дополнительно 0.3 мл в опытах 2-5, синтез-газ (CO:H₂=1:1) 6.0 МПа, 100°C, 1.5 ч. б) Увеличенная область 2250-1500 см⁻¹ ИК-спектров фазы Rh/ТЕОА.

Фаза Rh/ТЕОА была изучена методом ИК-спектроскопии. Поскольку концентрация родия была небольшой, спектр фазы Rh/ТЕОА был схож со спектром чистого триэаноламина. При близком рассмотрении области 1800-2000 см⁻¹ (Рис. 9б) можно обнаружить, что непосредственно после реакции в спектре появляется сигнал (1907 см⁻¹), соответствующий колебаниям СО в координационной сфере родия. Значение 1904 см⁻¹ указывается в литературе для аниона [Rh(CO)₄]⁻, присутствие которого в гомогенных системах типа Rh/NR₃ было показано ранее методами *in situ* ИК- и ЯМР- спектроскопии. Полоса поглощения, наблюдаемая в спектре Rh/ТЕОА, достаточно широкая и может включать в себя сигналы других карбонильных частиц, например, полиядерного аниона [Rh₄(CO)₁₁]²⁻ (1930 см⁻¹). Через час нахождения в комнатных условиях интенсивность этой полосы заметно снижается, пока, наконец, она не исчезает совсем, что сопровождается изменением цвета фазы с красного на зеленый. По-видимому, карбонилы родия в данной системе нестабильны в отсутствие синтез-газа. В спектре фазы, простоявшей в комнатных условиях после реакции три дня, наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом при 1652 см⁻¹. Эта область спектра соответствует колебаниям в карбонильных группах, поэтому мы предположили, что на открытом воздухе триэаноламин реагирует с диоксидом углерода (и, возможно, с парами воды), образуя аддукт карбонатного типа.

Чтобы подтвердить присутствие анионов [Rh(CO)₄]⁻ в полярной фазе, мы провели модельный опыт (6.0 МПа 100°C, 3 ч) с повышенной концентрацией родия (0.2 ммоль Rh(acac)(CO)₂ и 0.3 ммоль

триэтанолamina в 4.3 мл ДМСО-d₆) для обеспечения возможности регистрации информативного спектра ЯМР ¹³C (Рис. 10а). После воздействия синтез-газа, наблюдается появление дублета при 205.09 м.д., соответствующего атомам углерода в ионе [Rh(CO)₄]⁻. Анализ спектра ¹³C также подтверждает присутствие свободного ацетилацетона и протонированного ТЕОА.

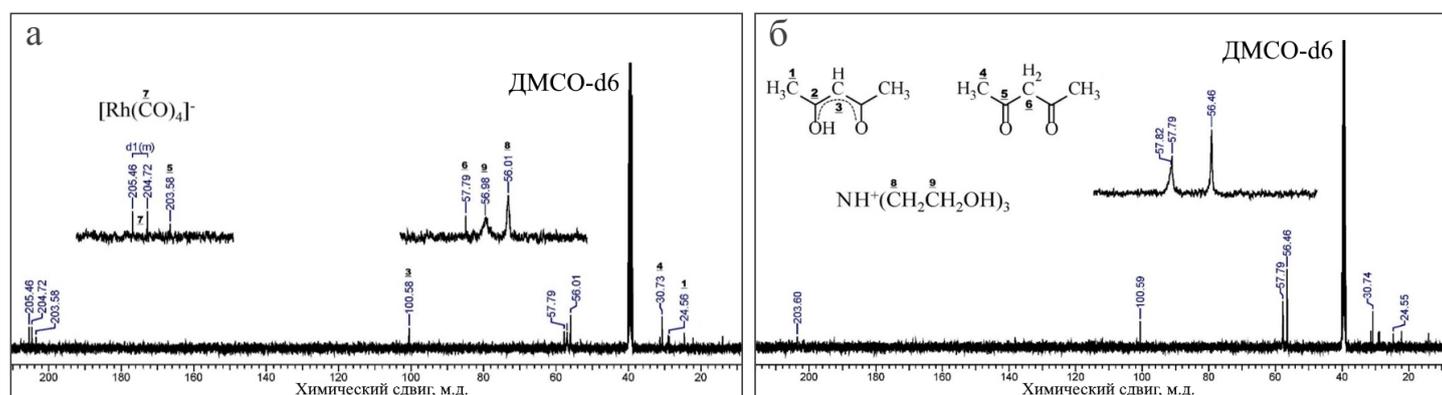


Рисунок 10. Спектры ¹³C ЯМР раствора Rh ТЕОА в ДМСО-d₆ сразу после (а) и через 3 дня после (б) модельного опыта.

Через три дня находящийся в закрытой ампуле для ЯМР раствор приобрел зеленый цвет, и был зарегистрирован еще один спектр ¹³C (Рис. 10б). В нем не было обнаружено дублета [Rh(CO)₄]⁻, что указывает на разложение карбонильного комплекса в комнатных условиях. Полученные данные свидетельствуют об образовании в полярной фазе ионного комплекса ТЕОАН⁺[Rh(CO)₄]⁻, однако, как и в случае гомогенных систем, следует полагать, что стадия гидрирования катализируется другим комплексом, где азот непосредственно связан с родием. Роль ионной формы в системе Rh/ТЕОА предположительно состоит в удерживании родия в составе полярной активной фазы, что и обеспечивает возможность её успешного многократного использования в tandemной реакции гидроформилирования-гидрирования и гидроаминометилирования.

2.1.2 Твердые полиуретановые катализаторы на основе триэтанолamina

Благодаря наличию в молекуле триэтанолamina трёх гидроксильных групп, он может быть использован в качестве гликолевой составляющей в синтезе полиуретанов, что открывает возможность разработки полимерных катализаторов на его основе. Мы предприняли попытку синтеза твердого родиевого катализатора из предварительно подготовленной фазы Rh/ТЕОА и 1,6-гексан-диизоционата (Рис. 11а). Катализатор был получен в форме порошка белого цвета. По данным элементного анализа, катализатор содержит 57.27% С, 7.91 % Н и 17.93 % N по массе. Катализатор характеризуется достаточно высоким содержанием азота, однако, поскольку он содержится не только в фрагментах ТЕОА, но и в акцепторной уретановой группе, не все атомы азота в этом материале обладают способностью промотировать гидрирование альдегидов. Содержание родия в катализаторе оказалось сравнительно низким (0.063 % масс. по данным АЭС ИСП). Тем не менее, катализатор PU-1 был активен в гидроформилировании гексена-1, при этом его можно было использовать многократно без снижения выходов альдегидов С₇ (Рис. 11б). После использования в пяти реакциях, массовая доля родия в катализаторе составляла 0.057%, таким образом, родий достаточно прочно удерживался в структуре катализатора, что хорошо согласуется с результатами каталитических экспериментов. Образование спирта в данных условиях не наблюдалось. Реакция гидрирования гексаналя в аналогичных условиях (время 5 ч) прошла с выходом 5%, что свидетельствует о наличии у катализатора слабой гидрирующей активности. Площадь поверхности катализатора PU-1 оказалась сравнительно невелика и составила 22 м²/г. Согласно данным растровой и просвечивающей электронной спектроскопии, катализатор имеет

аморфную структуру и не содержит наночастиц родия. Методом элементного картирования показано равномерное распределение родия и азота в материале.

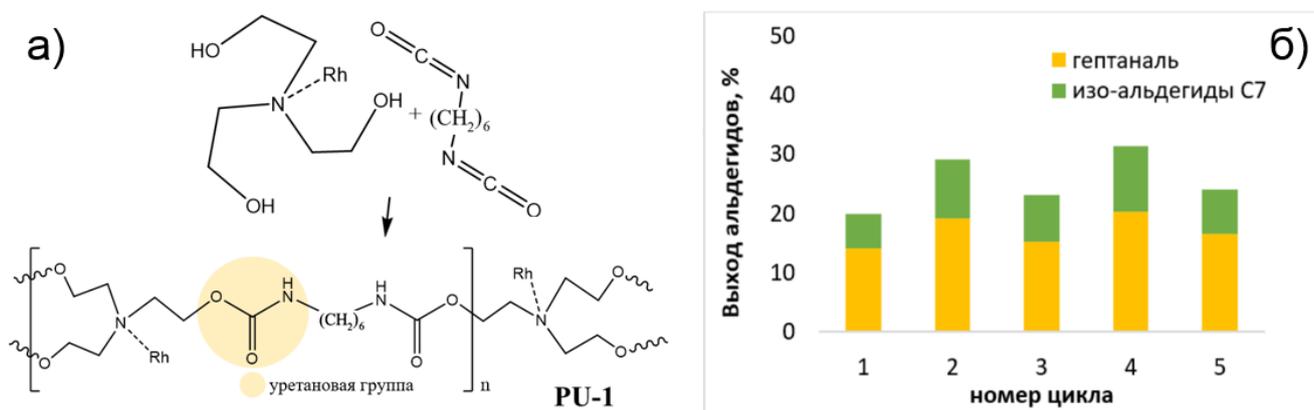


Рисунок 11. а) Схема синтеза катализатора PU-1. б) Гидроформилирование гексена-1 на катализаторе PU-1. Условия: 100°C, 5 МПа, CO:H₂ (1:1), 3 ч, гексен-1 0.3 мл, толуол 2.7 мл, PU-1 150 мг.

По аналогичной процедуре были получены два других катализатора, PU-0.5 и PU-2, которые отличаются от PU-1 соотношением исходных реагентов: при сохранении количества диизоцианата, масса использованной фазы Rh/ТЕОА была в два раза меньше и в два раза больше, чем в синтезе PU-1 для PU-0.5 и PU-2, соответственно. В катализаторах PU-0.5 и PU-2 массовая доля родия составила 0.0353 и 0.1118 %. Оба катализатора были активны в гидроформилировании (выход альдегидов коррелировал с содержанием родия), для обоих также показана возможность повторного использования. В реакции с катализатором PU-2 за 3 часа образовались незначительные количества спиртов, свидетельствующие о его активности в тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования. Данные ИК-спектроскопии для PU-2 подтверждают образование уретановых связей в полимерной структуре катализатора: полосы поглощения, соответствующие колебаниям N–H (3317 см⁻¹), –C=O и –C–N– с частотами около 1700–1600 см⁻¹ и связи –C–O–C– с частотой 1252 см⁻¹ являются характерными для полиуретанов. Те же полосы можно обнаружить и в ИК-спектре катализатора после двух последовательных реакций гидроформилирования, что свидетельствует о стабильности полимерной структуры. Был проведен более длительный каталитический опыт с увеличенным количеством PU-2, в ходе которого отслеживалось накопление продуктов реакции. Если альдегиды в существенном количестве (около 20%) присутствуют в реакционной смеси уже через 15 минут, спирты начинают накапливаться после 2.5 часов реакции. При выходе оксигенатов 50% (2.5 часа), значение TOF для реакции гидроформилирования составляет 84 ч⁻¹. 50%-ный выход спиртов C₇ наблюдается после 21.5 часов реакции, что соответствует значению TOF в образовании спиртов около 10 ч⁻¹. Таким образом, твердый полиуретановый катализатор на основе фазы Rh/ТЕОА был менее активен, чем жидкая фаза Rh/ТЕОА в условиях двухфазного катализа. Тем не менее, простота синтеза и использования этого катализатора, а также многочисленные возможности его модификации (изменения соотношений реагентов, использование изоцианатов и аминспиртов различного строения, разных методов синтеза полиуретана, порядка добавления реагентов) открывает широкие перспективы для дальнейших исследований.

2.2. Каталитические системы на основе полиэтиленimina и полиаллиламина

2.2.1 Каталитические системы на основе PEI-600

Литературные данные и наши собственные наблюдения указывают на то, что для эффективного восстановительного гидроформилирования в системах типа Rh/NR₃ необходима достаточно высокая концентрация третичных аминогрупп. Это может быть достигнуто за счет использования полимеров с высоким содержанием третичного азота, таких как полиэтиленимин (PEI) и полиаллиламин, а также

содержащих их материалов. Ранее была продемонстрирована низкая активность системы Rh/ PEI в гидроформилировании олефинов. При этом использование в роли лиганда дешевого и широкодоступного полиэтиленимина с экономической точки зрения выглядит достаточно привлекательно. Мы предположили, что активность такой системы в tandemной реакции может быть увеличена в результате метилирования аминогрупп полиэтиленимина за счет роста числа третичных атомов азота.

Метилирование PEI-600 (цифра в названии соответствует средней молекулярной массе) производилось по реакции Эйшвайлера-Кларка (Рис. 12). В этой реакции в качестве метилирующего агента используется смесь формальдегида и муравьиной кислоты.

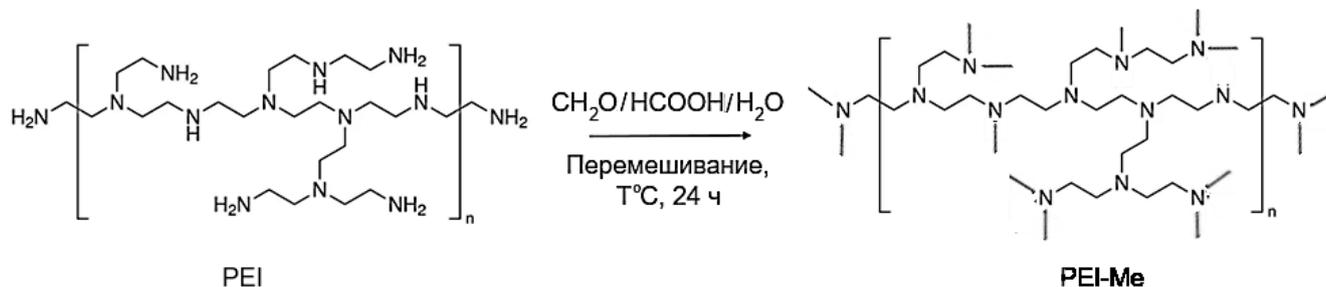


Рисунок 12. Схема реакции метилирования PEI-600.

В результате была получена вязкая жидкость оранжевого цвета. Образование новых метильных групп было подтверждено методом спектроскопии ^1H ЯМР в D_2O . Также анализ спектров показал, что, несмотря на обработку избытком щелочи в ходе синтеза, небольшое количество аминогрупп в метилированном полимере осталось в составе формиатных фрагментов. Представляется вероятным, что присутствие ионных фрагментов в полимерной молекуле способствует достаточно высокой растворимости PEI-Me в воде, которая была использована при проведении опытов в условиях двухфазного катализа.

Полученный полимер был ограниченно растворим и в неполярных растворителях, поэтому в первой серии опытов мы изучали активность систем Rh/PEI и Rh/PEI-Me в восстановительном гидроформилировании гексена-1 в среде толуола. Результаты опытов в присутствии Rh/PEI-Me представлены в Табл. 4.

Таблица 4. Гидроформилирование-гидрирование гексена-1 в системе Rh/PEI-Me в гомогенных условиях

m (PEI-Me), мг	Конв. гексена-1, %	Выход альд. + сп., %	Выход спиртов, %	<i>n.изо</i>
-	99	98	0	0.9
5	95	62	2	1.5
50	95	50	5	2.1
150	99	59	13	1.9
250	97	59	28	1.6

Условия: Rh(асас)(CO) $_2$ 2.0 мг, толуол 2.5 мл, гексен-1 0.5 мл, 100°C, давление синтез-газа 5.0 МПа, CO:H $_2$ = 1:1, 3 ч.

Общий выход оксигенатов при добавлении PEI-Me снижается относительно полученного без добавления лигандов, однако при увеличении массы добавленного PEI-Me от 5 до 250 мг изменяется незначительно. Выход гептанолов почти линейно возрастает с увеличением количества PEI-Me. В случае же добавления неметилированного PEI-600 (5 мг), в аналогичных условиях были обнаружены только следовые количества альдегидов и интернальных гексенов, тогда как основная масса гексена-1 не претерпела превращений. Следов гептанолов при этом обнаружено не было. По-видимому, неметилированный полиэтиленимин образует прочные комплексы с родием, неактивные как в гидроформилировании, так и в изомеризации положения двойной связи.

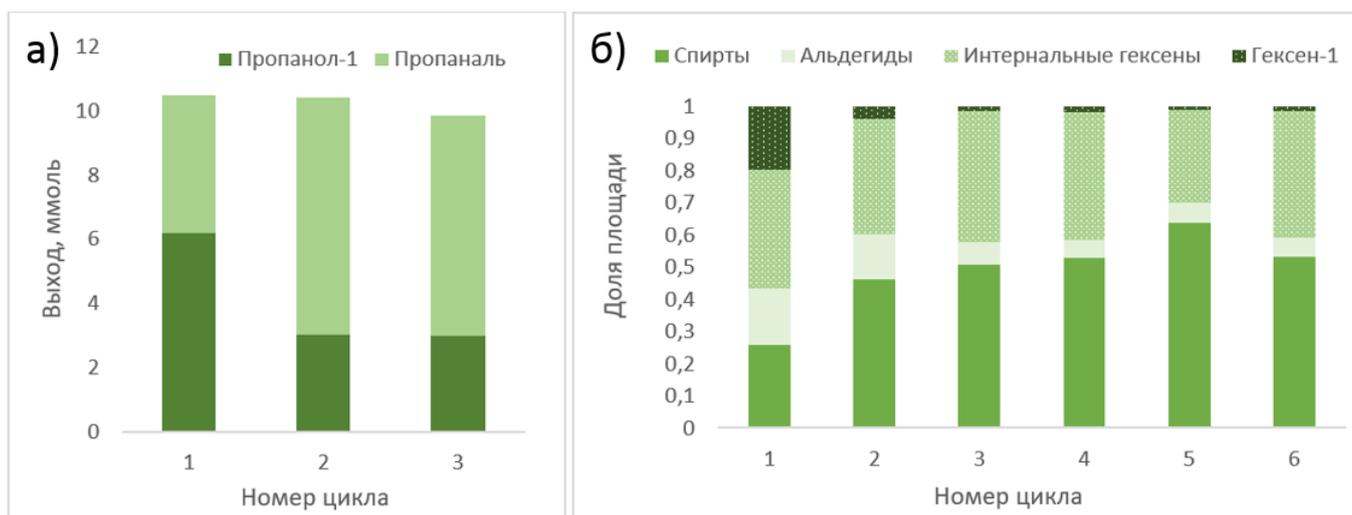


Рисунок 13. а) Результаты каталитических опытов по гидроформилированию-гидрированию этилена в системе Rh/PEI-Me Условия: раствор Rh/PEI-Me 500 мг, толуол 9.5 мл, этилен 0.55 МПа (0.3 г, 10.7 ммоль), 100°C, р (CO/H₂) = 5.45 МПа, CO:H₂ = 1:1, р_{общ} = 6.0 МПа, 3 ч. б) Гидроформилирование - гидрирование гексена-1 в двухфазной системе Rh/PEI-Me/вода – додекан. Условия: раствор Rh/PEI-Me 250 мг, вода 1.25 мл, гексен-1 0.3 мл, додекан 1.5 мл, 100°C, давление 5.0 МПа, CO:H₂ = 1:1, 3 ч.

Система Rh/PEI-Me оказалась активна и в восстановительном гидроформилировании этилена с образованием пропанола-1. Именно для этого субстрата использование данной системы является наиболее рациональным, поскольку пропаналь и пропанол-1 можно достаточно легко отделить от катализатора методом дистилляции, при этом нелетучий полиэтиленмин не загрязнит легкую фракцию. Кроме того, для гидроформилирования симметричной молекулы этилена не имеет значения сравнительно низкая региоселективность реакции, характерная для системы Rh/PEI-Me. В связи с этим, мы провели серию экспериментов по гидроформилированию-гидрированию этилена с повторным использованием остатка перегонки, чтобы оценить перспективы использования данной реакции как метода одностадийного получения пропанола-1 из этилена. При выбранном режиме дистилляции, пропанол-1 и пропаналь полностью отделялись от раствора катализатора. В трех последовательных экспериментах наблюдалось почти количественное превращение этилена в оксигенаты C₃ (Рис. 13а). Таким образом, нижняя оценка активности системы в гидроформилировании этилена характеризуется значением TOF 200 ч⁻¹. При этом ни непосредственно после реакции, ни после дистилляции в жидкой смеси методом ГЖХ не было обнаружено других возможных продуктов (например, продуктов конденсации пропаноля). Пропанол-1 также образовывался во всех трех последовательных экспериментах, однако его выход несколько снижался от первого ко второму использованию. Тем не менее, в третьей реакции выход сохранился на уровне 3 ммоль за 3 часа, что соответствует значению TOF около 60 ч⁻¹.

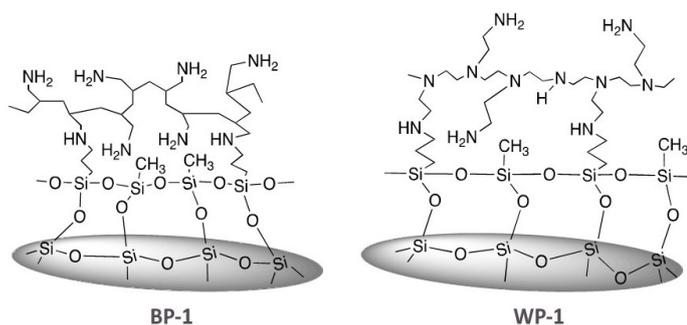
Как было упомянуто ранее, полученный нами метилированный полиэтиленмин характеризовался достаточно высокой растворимостью в воде. В связи с этим, была предпринята попытка использования системы Rh/PEI-Me в гидроформилировании-гидрировании гексена-1 в условиях двухфазного катализа, более актуальных именно для высших олефинов, т.к. в этом случае продукты реакции сложнее отделить методом дистилляции. В качестве растворителя, вместе с субстратом и продуктами образующего неполярную фазу, был выбран додекан. На Рис. 13б представлены результаты опытов по многократному использованию содержащей комплекс Rh/PEI-Me водной фазы в реакции гидроформилирования-гидрирования гексена-1. Скорости обеих стадий возрастали от первого ко второму использованию фазы. Вероятно, в ходе первого цикла происходит образование активной формы родиевого катализатора, которая по крайней мере частично сохраняется при охлаждении и разгерметизации автоклава до

следующей реакции. Далее содержание как спиртов, так и альдегидов в смесях продуктов изменяется незначительно, что позволяет сделать вывод о достаточно высокой стабильности системы.

Таким образом, процедура метилирования полиэтиленimina существенно улучшает перспективы его использования в родий-катализируемом tandemном гидроформилировании-гидрировании олефинов в условиях как гомогенного, так и двухфазного катализа.

2.2.2. Гетерогенные катализаторы на основе гибридных материалов BP-1 и WP-1

Группой профессора Розенберга из Университета Монтаны, США на основе полиэтиленimina и полиаллиламина были разработаны гибридные кремнийсодержащие материалы WP-1 и BP-1 (Рис. 14). Их получают путем прививания соответствующего полимера на мезопористую силикатную подложку, предварительно обработанную смесью хлорпропил- и метилтрихлорсилана.



Образец	Подложка	Rh, % масс.
K _R	BP-1	1.86
K _S	WP-1	2.08
K _N	BP-1-Me	1.93
K _W	WP-1-Me	2.14

Рисунок 14. (слева) Материалы BP-1 и WP-1. **Таблица 5.** (справа) Содержание родия в катализаторах K_R, K_N, K_W и K_S (АЭС ИСП).

Данные материалы совмещают высокую плотность функциональных групп с прочностью силикатной матрицы. Ранее в нашей лаборатории были получены фосфинсодержащие родиевые катализаторы на основе материала BP-1, которые были активны в гидроформилировании, в т.ч. при многократном использовании, однако, поскольку в присутствии фосфиновых фрагментов родий связывался преимущественно с атомами фосфора, гидрирования образующихся альдегидов при этом не наблюдалось. В настоящем исследовании мы наносили родиевый комплекс непосредственно на материалы BP-1 и WP-1, а также на их метилированные производные. Метилирование проводилось по реакции Эйшвайлера-Кларка. Согласно результатам элементного анализа, после метилирования в обоих случаях увеличилась массовая доля углерода и водорода. Материалы BP-1 и WP-1, а также их метилированные производные BP-1-Me и WP-1-Me, обрабатывали раствором ацетилацетоната дикарбонила родия в хлористом метиле, и, после промывания и сушки, получали катализаторы, массовое содержание родия в которых указано в Табл. 5.

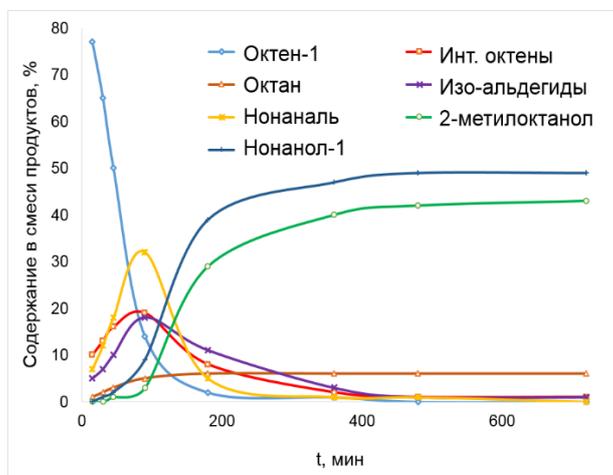
Массовое содержание родия во всех образцах оказалось близким и составило около 2%. Все полученные катализаторы были испытаны в модельной реакции гидроформилирования-гидрирования октена-1, отделены от реакционной смеси центрифугированием, промыты и использованы повторно. Результаты этих опытов представлены в Табл. 6. Во всех случаях фиксировалось образование спиртов C₉ в результате tandemной реакции. При этом наиболее высокие селективности по спиртам наблюдались для катализаторов K_N и K_W, полученных из метилированных материалов. Селективности по сумме оксигенатов для всех катализаторов оказались близки. Поскольку для катализатора K_N достаточно высокое значение селективности по спиртам сохранялось неизменным в двух последовательных реакциях, более подробные структурные и каталитические исследования производились именно для него. Учитывая сходство строения, элементного состава и поверхностных характеристик материалов, полученные закономерности можно считать типичными для катализаторов данного ряда.

Таблица 6. Тандемное гидроформилирование-гидрирование октена-1 на катализаторах на основе гибридных материалов ВР-1 и WР-1 и в известных гомогенных системах.

Катализатор	Конверсия %	Селективность					
		Интернальные октены, %	Октан, %	Альдегиды, %	<i>n</i> : <i>ИЗО</i> общ.	Спирты, %	<i>n</i> : <i>ИЗО</i> спирты
K _N	97	29	10	27	2.1	34	3.1
K _N *	98	22	11	32	2.0	34	3.1
K _W	94	21	18	7	2.1	52	2.4
K _W *	98	23	10	24	2.0	41	3.0
K _R	98	24	7	62	1.9	6	5.0
K _R *	98	23	7	70	1.9	—	-
K _S	71	30	4	56	2.1	10	2.5
K _S *	96	29	5	61	2.0	5	4.0

Условия: октен-1 0.6 мл (4 ммоль), толуол 2 мл, 80°C, синтез-газ (СО:Н₂=1:3) 6.0 МПа, 5 ч, катализатор 30 мг, * - повторное использование.

На Рис. 15 показана зависимость состава смеси продуктов реакции от времени. Эта серия опытов также проводилась с единожды использованной в пятичасовой реакции порцией катализатора. Альдегиды и спирты постепенно накапливаются с первого часа реакции, максимальное содержание альдегидов и интернальных олефинов приходится на время около 90 минут с начала реакции, далее их содержание снижается за счет гидрирования альдегидов до спиртов и гидроформилирования интернальных олефинов с образованием альдегидов разветвленного строения. Побочная реакция гидрирования олефинов обеспечивает 6%-ный выход октана. Рассчитанное при выходе спиртов около 70% значение TOF образования спиртов C₉ составляет 151 ч⁻¹.



Субстрат	Конверсия %	Селективность					
		Инт. олефины, %	Гидрир. субстрат, %	Альдегиды, %	<i>n</i> : <i>ИЗО</i> альд-сп	Спирты, %	<i>n</i> : <i>ИЗО</i> сп
Октен-1	97	29	10	27	2.1	34	3.1
Гексен-1	94	29	2	37	2.3	32	3.3
Циклогексен	55	-	<1 ^[в]	3	-	97	-
Стирол	77	-	13 ^[г]	23	0.3	64	0.3
Этилен ^[а]	70 ^[б]	-	н/д	99	-	1	-

Рисунок 15 (слева). Изменение состава продуктов гидроформилирования-гидрирования октена-1 на катализаторе K_N во времени (второе использование). Условия: K_N 50 мг, октен-1 0.9 мл (6 ммоль), толуол 3.3 мл, 80°C, синтез-газ (СО:Н₂=1:3) 6.0 МПа. **Таблица 7** (справа). Гидроформилирование-гидрирование различных непредельных субстратов в присутствии катализатора K_N. Условия: K_N 30 мг, субстрат 4 ммоль, толуол 2 мл, 80°C, синтез-газ (СО:Н₂=1:3) 6.0 МПа, 5 ч. [а] р (СН₂СН₂) = 0.5 МПа; [б] конверсия оценивалась только по количеству жидких продуктов [в] циклогексан; [г] этилбензол.

Катализатор K_N был активен в тандемном гидроформилировании-гидрировании ряда непредельных субстратов (Табл. 7). Для гексена-1 селективность по альдегидам и спиртам близка к наблюдаемой в случае октена-1. Циклогексен медленнее вступает в реакцию гидроформилирования (общий выход оксигенатов 45%), что объясняется стерическими затруднениями при гидроформилировании внутренней двойной связи, однако полученный альдегид достаточно быстро гидрируется до циклогексилметанола. Для стирола наблюдалось преимущественное образование альдегида разветвленного строения за счет

электронных эффектов; далее оба альдегида превращались в спирты, которые, как и для алифатических субстратов, являлись основными продуктами реакции. Интересно, что в случае этилена с удовлетворительной скоростью проходила только первая стадия tandemного процесса – гидроформилирование, тогда как образовавшийся в результате нее пропаналь практически не вступал в реакцию гидрирования до пропанола-1. Одно из возможных объяснений – более высокая полярность пропаноля по сравнению с другими альдегидами, в результате которой затрудняется его доступ к активным центрам. Тем не менее, в более жестких условиях реакция tandemного гидроформилирования-гидрирования этилена также возможна.

Катализаторы K_N и K_W были испытаны в сериях пяти последовательных экспериментов по tandemному гидроформилированию-гидрированию октена-1 (Рис. 16). Оба катализатора демонстрировали достаточно стабильный суммарный выход оксигенатов в пяти реакциях (около 60%), однако выход спиртов постепенно снижался. В случае катализатора K_W это снижение происходило несколько быстрее, чем для K_N .

Катализатор K_N как наиболее стабильный представитель серии был подробно изучен рядом физико-химических методов анализа. Кроме того, чтобы зафиксировать возможные изменения в строении катализатора, его исследовали теми же методами после использования в девяти последовательных реакциях гидроформилирования-гидрирования октена-1. Для этой серии опытов использовалась повышенная загрузка катализатора (120 мг), поэтому объемы толуола и субстрата были также увеличены до 2 и 4 мл, соответственно ($T = 80^\circ\text{C}$, $p = 6.0$ МПа ($\text{CO}:\text{H}_2=1:3$), $t = 5$ ч для каждой реакции). По данным АЭС ИСП, содержание родия в катализаторе снизилось с 1.93 до 1.13% масс. Далее катализатор после девяти реакций будет обозначаться как K_N^* .

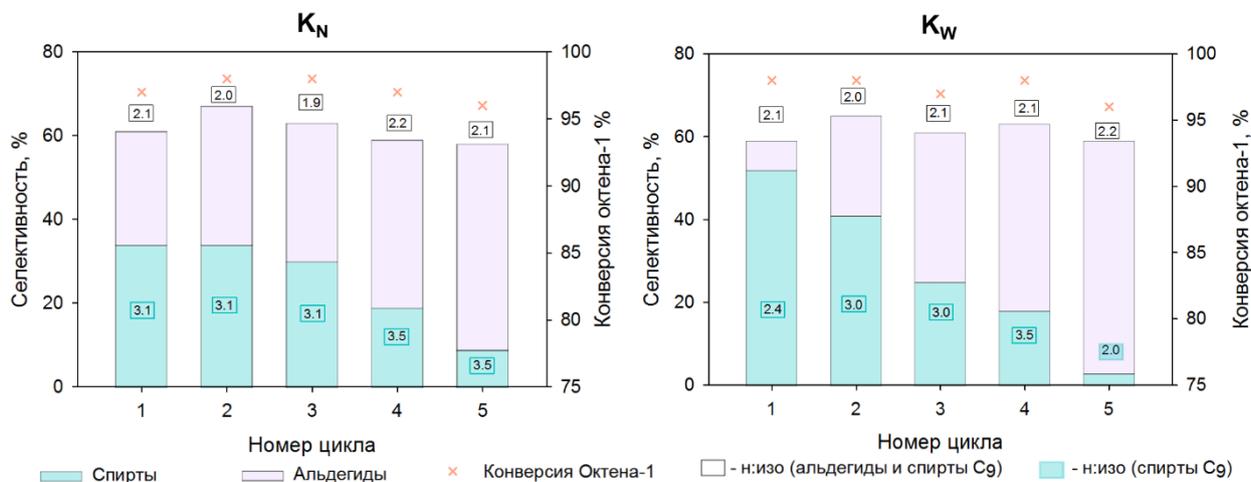


Рисунок 16. Многократное использование катализаторов K_N и K_W в реакции гидроформилирования-гидрирования октена-1. Условия: октен-1 0.6 мл (4 ммоль), толуол 2 мл, катализатор 30 мг, 80°C , синтез-газ ($\text{CO}:\text{H}_2=1:3$) 6.0 МПа, 5 ч.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, катализатор, как и исходные материалы, обладает аморфной структурой (Рис. 17). Изображения демонстрируют отсутствие на поверхности катализатора наночастиц родия, причем они не появились и после использования катализатора в tandemной реакции. Для образца K_N^* это также подтверждено методом электронной дифракции на отдельных участках, не обнаружившим кристаллических структур, характерных для металлических частиц. Данные микроскопии в кольцевом темном поле при больших углах с элементарным картированием указывают на равномерное распределение родия в образцах до и после реакции и также свидетельствуют об отсутствии значительной агрегации металла под воздействием синтез-газа.

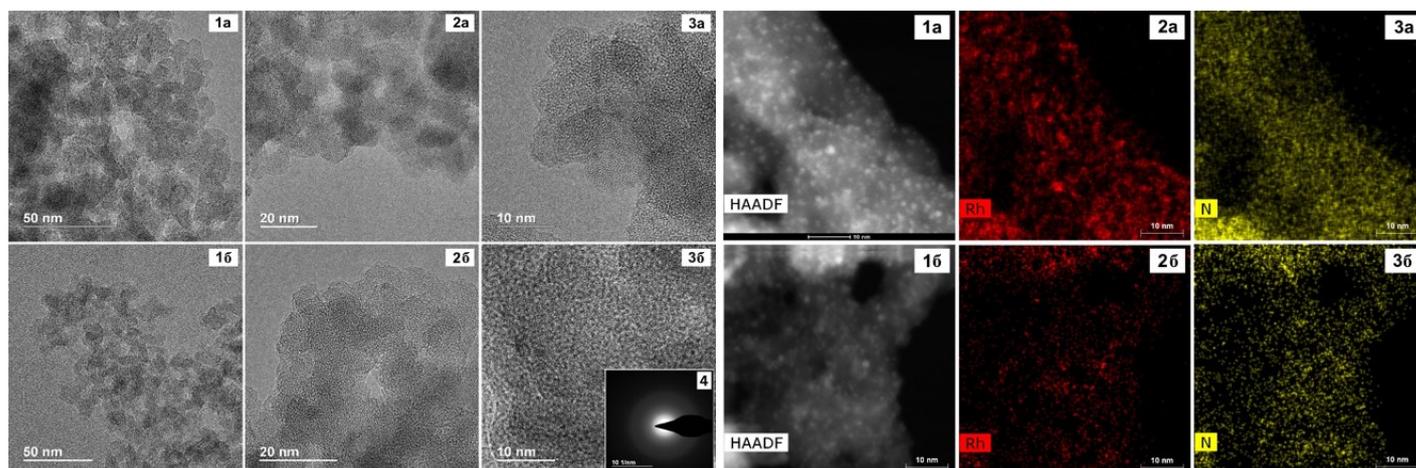


Рисунок 17. Слева: микрофотографии ПЭМ K_N (1а-3а), K_N^* (1б-3б) и дифракционная картина для K_N^* (4). Справа: данные исследования K_N (1а-3а) and K_N^* (1б-3б) методом микроскопии в кольцевом тёмном поле при больших углах (HAADF) с элементным картированием посредством рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (EDX).

Незначительны изменения и в рентгеновских фотоэлектронных спектрах (Рис. 18). Данные РФЭС указывают на наличие одного основного состояния атомов родия с энергиями связывания 307.7 эВ и 312.4 эВ. Наиболее вероятно, что эти значения характеризуют родий в степени окисления +1 (литературные данные: 307.8 эВ и 312.5 эВ для Rh 3d_{5/2} и Rh 3d_{3/2}, соответственно). Некоторое увеличение энергии связывания после реакции до 308.3 и 313.0 может служить указанием на изменения в координационной сфере родия, однако полученные значения также можно отнести к азотсодержащим комплексам Rh⁺¹.

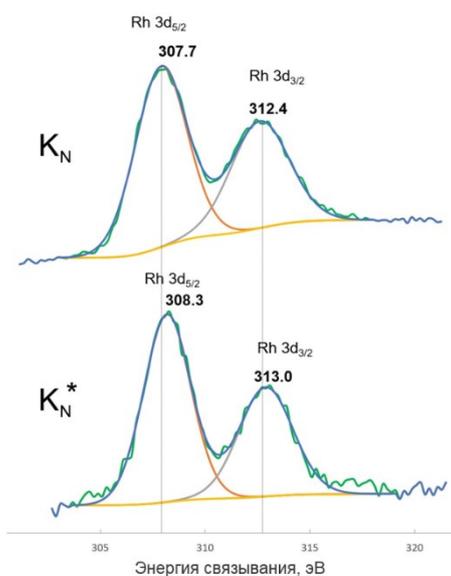


Рисунок 18. Область Rh 3d РФЭС образцов катализатора K_N и K_N^*

Жидкая фаза, полученная после отделения катализатора из реакционной смеси после гидроформилирования-гидрирования гексена-1, была активна в гидроформилировании октена-1. После 3 ч реакции при стандартных условиях ($T=80^\circ\text{C}$, $p(\text{CO}:\text{H}_2)=1:3$) = 6.0 МПа, октен-1 0.6 мл) конверсия октена-1 составила 98% селективностью по альдегидам 73% и соотношением *n.изо* 1.4, что явно указывает на присутствие родия в растворе. Однако спиртов C₉ в реакционной смеси обнаружено не было. Это дает основания предполагать, что гидрирование альдегидов происходит на поверхности катализатора, где родий связан с третичными атомами азота, тогда как гидроформилирование может проходить и в жидкой фазе с участием образующихся под давлением синтез-газа гидридокарбонильных родиевых комплексов. Однако, поскольку в реакции гидроформилирования катализатор K_N был достаточно стабилен, и даже после девяти использований сохранил более 50% изначального

содержания родия, следует предположить, что после сброса давления в результате частичного разложения гидридокарбонильных комплексов родий из раствора снова связывается с атомами азота твердой подложки. Одной из вероятных причин снижения выходов спиртов при многократном использовании катализатора K_N может быть перегруппировка родиевых центров на поверхности катализатора, сопровождающаяся некоторым уменьшением количества связей Rh-третичный азот, и, возможно, увеличением числа связей родия со вторичным азотом, в результате чего после нескольких использований реакция восстановительного гидроформилирования идет с выходами, характерными для катализаторов, полученных из неметилованных материалов.

Подводя итог данному разделу, можно отметить, что полимеры с высоким содержанием азота, такие как полиэтиленимин и полиаллиламин, а также их гетерогенизированные фрагменты, в определенных условиях способны достаточно прочно связывать родий, что обеспечивает возможность многократного использования таких каталитических систем в условиях повышенной температуры и давления синтез-газа. Процедура метилирования, нацеленная на увеличение доли третичных атомов азота, во всех случаях приводила к увеличению производительности тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования. На основании данных физико-химических методов анализа, полученных для катализатора K_N , можно сделать вывод, что существенной агрегации родия с образованием наночастиц в таких системах не происходит. Результаты каталитических опытов с участием систем с полимерными аминами демонстрируют зависимости, аналогичные наблюдаемым для классических низкомолекулярных систем типа Rh/NR_3 , что позволяет предполагать схожую структуру родиевых центров, активных в гидроформилировании и гидрировании.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлены новые закономерности отдельных стадий тандемной реакции восстановительного гидроформилирования, катализируемого системами типа Rh/NR_3 , а именно гидроформилирования олефинов и гидрирования альдегидов в атмосфере синтез-газа. Активность систем типа Rh/NR_3 в гидрировании альдегидов увеличивается с ростом основности лиганда, при этом наличие объемных заместителей в лиганде влияет на активность отрицательно. Установлено, что третичные амины, промотирующие гидрирование альдегидов, склонны снижать активность каталитической системы в гидроформилировании. Методом *in situ* рентгеновской абсорбционной спектроскопии в условиях реакции тандемного гидроформилирования-гидрирования олефинов (3.0 МПа, 90°C) показано, что добавление третичных аминов, таких как N-метилпирролидин и триэтиламин, частично подавляет кластеризацию родия с образованием моно- или низконуклеарных частиц. В комнатных условиях продемонстрировано связывание родия с N-метилпирролидином и триэтиламином при их добавлении к раствору $Rh(acac)(CO)_2$.
2. Созданы и исследованы родиевые системы на основе триэтанолamina для тандемного гидроформилирования-гидрирования и гидроаминометилирования в условиях двухфазного катализа. Системы Rh /триэтанолamin могут быть легко отделены от неполярной фазы, содержащей продукты реакции, и использованы многократно без значительной потери активности. Показана активность системы Rh /триэтанолamin – додекан в тандемном гидроформилировании-гидрировании алифатических терминальных и интернальных, а также ароматических субстратов. В реакции тандемного гидроформилирования-гидрирования октена-1 значение ТОФ образования спиртов для этой системы достигало 82 ч^{-1} (при выходе спиртов около 50%). При увеличенном времени реакции (8 ч) селективность по спиртам C_9 составила 91%.
3. Впервые получен бесфосфорный полиуретановый катализатор гидроформилирования (содержание родия 0.06 % масс.), сохраняющий активность как минимум в пяти последовательных экспериментах. Методом АЭС ИСП показано, что содержание родия в образце катализатора при этом изменяется незначительно. Катализатор, полученный с использованием увеличенного количества родийсодержащей фазы (Rh /триэтанолamin), проявляет активность в тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования модельного субстрата гексена-1.
4. Метилирование полиэтиленимина со средней молекулярной массой 600 а.е.м. позволяет получить макролиганд, пригодный для использования в гомогенном и двухфазном родий-катализируемом гидроформилировании-гидрировании олефинов. Гомогенная система на основе метилированного полиэтиленимина успешно применена для одностадийного получения пропанола-1 из этилена, при

этом показана возможность отделения продуктов методом атмосферной перегонки и повторного использования высококипящего родийсодержащего остатка в тандемной реакции. Значение TOF образования пропанола-1 снижалось после первого опыта и оставалось на уровне 60 ч^{-1} во втором и третьем экспериментах. На примере гексена-1 показана применимость двухфазной системы Rh/PEI-Me/вода – додекан для тандемного гидроформилирования-гидрирования высших олефинов. Система демонстрировала стабильную работу в пяти последовательных реакциях.

5. Получена серия бесфосфорных родиевых катализаторов (массовая доля родия около 2%) на основе гибридных силикатно-полимерных материалов BP-1 и WP-1, содержащих фрагменты полиаллиамина и полиэтиленimina, активных в тандемном гидроформилировании-гидрировании олефинов. Предварительное метилирование материалов увеличивает активность синтезируемых из них катализаторов во второй стадии тандемного процесса – реакции гидрирования альдегидов: для катализатора на основе метилированного материала BP-1 значение TOF образования спиртов C_9 из октена-1, рассчитанное при выходе спиртов около 70%, составляло 151 ч^{-1} . Катализатор может быть использован многократно с сохранением значений выходов альдегидов (около 60% за 5 ч), однако выходы спиртов постепенно снижаются с 34% в первом до 9% в пятом цикле. Согласно данным физико-химических методов анализа, родий в структуре катализатора присутствует в форме комплексных соединений как до, так и после многократного использования в реакции.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, Web of Science, RSCI, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.12. Нефтехимия:

1. Gorbunov D., Nenasheva M., Naranov E., Maximov A., Rosenberg E., Karakhanov E. Tandem hydroformylation/hydrogenation over novel immobilized Rh-containing catalysts based on tertiary amine-functionalized hybrid inorganic-organic materials // *Applied Catalysis A: General*. – 2021. – Vol. 623. – P. 118266. **JIF (WoS) = 5.5**, 1.22 п.л., доля вклада 60%
2. Nenasheva M., Gorbunov D., Karasaeva M., Maximov A., Karakhanov E. Non-phosphorus recyclable Rh/triethanolamine catalytic system for tandem hydroformylation/hydrogenation and hydroaminomethylation of olefins under biphasic conditions // *Molecular Catalysis*. – 2021. – Vol. 516. – P. 112010. **JIF (WoS) = 4.6**, 0.85 п.л., доля вклада 60%
3. Gorbunov D.N., Nenasheva M.V., Terenina M.V., Kardasheva Y.S., Naranov E.R., Bugaev A.L., Soldatov A.V., Maximov A.L., Tilloy S., Monflier E., Karakhanov E.A. Phosphorus-free nitrogen-containing catalytic systems for hydroformylation and tandem hydroformylation-based reactions // *Applied Catalysis A: General*. – 2022. – Vol. 647. – P. 118891. **JIF (WoS) = 5.5**, 3.62 п.л., доля вклада 55%
4. Горбунов Д.Н., Ненашева М.В., Кувандыкова Е.А., Кардашев С.В., Караханов Э.А. Перспективы применения полиэтиленimina в качестве лиганда в родий-катализируемом тандемном гидроформилировании-гидрировании олефинов // *Нефтехимия*. — 2023. — Т. 63, № 3. — С. 401–415. (перевод: Gorbunov D.N., Nenasheva M.V., Kuvandykova E.A., Kardashev S.V., Karakhanov E.A. Promising Applications of Polyethyleneimine as a Ligand in Rhodium-Catalyzed Tandem Hydroformylation/Hydrogenation of Olefins // *Petroleum Chemistry*. – 2023. — Vol. 63. — P. 594–606). **JIF (WoS) = 1.4**, 1.18 п.л., доля вклада 55%
5. Gorbunov, D.N., Nenasheva, M.V., Baravoi, I.A., Guda, A.A., Vlasenko, V.G., Trigub, A.L., Shapovalov, V.V., Zagrebaev, A.D., Protsenko, B.O., Soldatov, A.V., Naranov, E.R., Maximov, A.L. Investigation of

Rh/NR₃ catalytic systems in sequential stages of reductive hydroformylation engaging in situ X-ray absorption spectroscopy. // *Journal of Catalysis*. — 2023. — Vol. 428. — P. 115194. **JIF (WoS) = 7.3**, 1.36 п.л., доля вклада 50%

Иные публикации (тезисы докладов):

1. Кувандыкова Е.А., **Ненашева М.В.**, Горбунов Д.Н. Изучение каталитических систем Rh/полиэтиленмин в тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования олефинов // *Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных Ломоносов - 2023, секция Химия*. — Перо, 2023. — С. 310.
2. Боровой И.А., **Ненашева М.В.**, Горбунов Д.Н. Исследование каталитических систем Rh/N-лиганд в гомогенном гидрировании альдегидов в атмосфере синтез-газа // *Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных Ломоносов - 2023, секция Химия*. — Перо, 2023. — С. 286.
3. Кувандыкова Е.А., Боровой И.А., **Ненашева М.В.**, Горбунов Д.Н. Изучение каталитической системы Rh/NR₃ в реакции гидрирования альдегидов // *Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов -2022 / Под ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов и др.* — Москва: Москва, 2022. — С. 274.
4. Боровой И.А., **Ненашева М.В.**, Горбунов Д.Н. Реакции тандемного гидроформилирования / гидрирования и гидроаминометилирования с использованием азотсодержащих катализаторов в двухфазных системах // *Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов -2022 / Под ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов и др.* — Москва: Москва, 2022. — С. 250.
5. **Nenasheva M.V.**, Gorbunov D.N. New heterogeneous Rh/tertiary amine catalysts for tandem hydroformylation/hydrogenation of olefins // *Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level: 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists, Abstracts (May 16-19, 2021, Novosibirsk, Russia) [Electronic resource] / eds.: Prof. V.I. Bukhtiyarov, Prof. O.N. Martyanov.* — ФГБУН ФИЦ ИК СО РАН: Новосибирск, 2021. — P. 244–245.
6. Карасаева М.М., **Ненашева М.В.**, Горбунов Д.Н. Азотсодержащие каталитические системы для тандемных реакций на основе гидроформилирования // *Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов -2021 / Под ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Е.И. Зимакова.* Москва, 2021. — С. 315.
7. Горбунов Д.Н., **Ненашева М.В.** Новые гетерогенные катализаторы тандемного гидроформилирования - гидрирования олефинов // *Сборник тезисов докладов XII Российской конференции Актуальные проблемы нефтехимии (с международным участием), 5–9 октября 2021 г., г. Грозный.* — ИНХС РАН Грозный, 2021 — С. 3-1-19.
8. Шашкин Г.Д., **Ненашева М.В.**, Горбунов Д.Н. Новые твердые полиуретановые катализаторы для реакции гидроформилирования // *Сборник тезисов докладов XIII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии Современные проблемы газохимии.* — ИНХС РАН Москва: 2023. — С. 201–203.
9. Горбунов Д.Н., **Ненашева М.В.** Гидроформилирование: современные тренды в разработке катализаторов и процессов // *Сборник тезисов докладов XIII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии Современные проблемы газохимии.* — ИНХС РАН Москва: 2023. — С. 146–149.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность сотрудникам Южного Федерального Университета (г. Ростов-на-Дону) д. ф.-м. н. Гуде А.А. и к. ф.-м. н. Шаповалову В.В. за помощь в проведении экспериментов с использованием рентгеновской абсорбционной спектроскопии для характеристики родиевых центров в гомогенных каталитических системах, а также в обработке и интерпретации полученных данных. Автор выражает благодарность проф. Э. Розенбергу и его сотрудникам (Университет Монтаны, США) за предоставление гибридных носителей для синтеза катализаторов тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования.