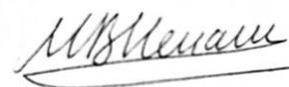


МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Ненашева Мария Владимировна

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

1.4.12. Нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:

кандидат химических наук

Кардашева Юлия Сергеевна

кандидат химических наук

Горбунов Дмитрий Николаевич

Оглавление

1. Введение	4
2. Обзор литературы	9
2.1. Общие сведения о реакции гидроформилирования	9
2.2. Азотсодержащие системы в гидроформилировании и тандемных реакциях на его основе	13
2.2.1. Гидроформилирование олефинов в азотсодержащих каталитических системах	15
2.2.1.1. Гомогенные системы	16
2.2.1.2. Двухфазные системы	26
2.2.1.3. Твердые катализаторы	33
2.3. Каталитические системы Rh/N в тандемных реакциях на основе гидроформилирования	51
2.3.1. Восстановительное гидроформилирование	51
2.3.1.1. Гомогенные системы	52
2.3.1.2. Двухфазные системы	61
2.3.1.3. Твердые катализаторы	64
2.3.2. Гидроаминометилирование	67
2.3.3. Другие тандемные реакции	71
3. Экспериментальная часть	74
3.1. Используемые вещества	74
3.2. Приборы и оборудование	77
3.3. Идентификация продуктов реакций	79
3.4. Получение катализаторов	83
3.5. Методики проведения каталитических экспериментов	85
4. Обсуждение результатов	88
4.1. Исследование гомогенных систем Rh/NR ₃ в отдельных стадиях тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования	88

4.2. Создание новых каталитических систем типа Rh/NR ₃ с возможностью многократного использования	109
4.2.1. Каталитические системы на основе триэтанолamina.	110
4.2.1.1. Двухфазные каталитические системы на основе триэтанолamina	110
4.2.1.2 Твёрдые полиуретановые катализаторы на основе триэтанолamina	123
4.2.2. Каталитические системы на основе полиэтиленимина и полиаллиламина	130
4.2.2.1 Каталитические системы на основе PEI-600	130
4.2.2.2. Гетерогенные катализаторы на основе гибридных материалов ВР-1 и WР-1	138
5. Заключение	156
6. Основные результаты и выводы	157
7. Список сокращений	159
8. Список литературы	160

1. Введение

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/ NR₃ 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/ NR₃ 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 тандемного 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 тандемного 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 тандемных реакциях на его основе;

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

Объект и предмет исследования

Объект исследования – тандемные реакции гидроформилирования-гидрирования и гидроаминотилирования 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 газо-жидкостной 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 тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования. Установлены новые закономерности протекания отдельных стадий тандемной 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 тандемного гидроформилирования-гидрирования и гидроаминотилирования 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 мононуклеарными 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 полиэтиленмин 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, а именно 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 международных 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).

Объем и структура диссертации

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.

2. Обзор литературы¹

2.1. Общие сведения о реакции гидроформилирования

Реакция гидроформилирования – взаимодействие олефинов с синтез-газом с образованием альдегидов (Рисунок 1) – является важным промышленным каталитическим процессом, позволяющим получать широкий спектр продуктов с высокой добавленной стоимостью. В настоящее время мировой объем производства оксигенатов по этой реакции превышает 10 млн тонн в год [1]. Гидроформилирование было открыто в 1938 году немецким химиком Отто Роеленом в ходе исследований, направленных на усовершенствование синтеза Фишера-Тропша [2]. Роелен впервые получил пропаналь из синтез-газа и этилена на твердом кобальтовом катализаторе; впоследствии, однако, он обнаружил, что основной вклад в реакцию вносят растворенные в жидкой среде карбонильные комплексы кобальта. Именно комплексы кобальта были первыми промышленными катализаторами гидроформилирования, многие установки работают на кобальтовых катализаторах и сейчас. Кобальт-катализируемое гидроформилирование требует достаточно жестких условий (давления 20-35 МПа, температура до 180°C) [3] (хотя недавно было опубликовано важное исследование, подвергающее сомнению необходимость таких высоких температур и давлений для успешного функционирования кобальтовых систем [4]). В дальнейшем было обнаружено, что комплексы родия характеризуются гораздо более высокой активностью в гидроформилировании (разница в активности в среднем оценивается в три порядка [5]), а в 60-е годы прошлого века группа Уилкинсона представила революционные исследования [6,7], посвященные гидроформилированию на комплексах родия с фосфиновыми лигандами, позволяющими не только проводить реакцию в более мягких условиях, но и с высокой селективностью получать более ценные альдегиды линейного строения. Несмотря на то, что стоимость кобальта и родия различается в несколько тысяч раз (родий на настоящий момент (июнь 2023) является самым дорогим из платиновых металлов [8]), экономический эффект от увеличения производительности оказался достаточным, чтобы родиевые каталитические системы также начали использовать в промышленности. Современные установки

¹ При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующей публикации автора, в которой, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

Gorbunov D.N., Nenasheva M.V., Terenina M.V., Kardasheva Yu.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. – V. 647. – P. 118891.

гидроформилирования с фосфиновыми комплексами родия в качестве катализаторов функционируют при давлении синтез-газа 1.5-2.0 МПа и температуре до 120°C.

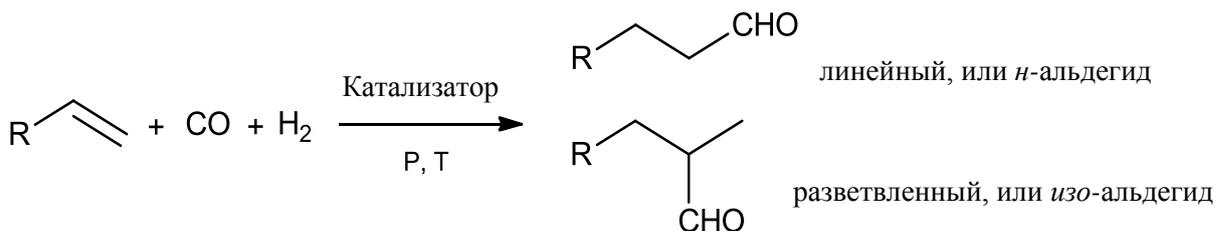


Рисунок 1. Общая схема реакции гидроформилирования.

В соответствии с современными представлениями о механизме реакции гидроформилирования [9], активными частицами в каталитическом процессе являются гидридокарбонильные комплексы, образующиеся в реакционной среде *in situ* из комплексов-прекурсоров. На Рисунке 2 показан общепринятый механизм гидроформилирования на примере родий-фосфиновой каталитической системы. В каталитический цикл вступает 16-электронный гидридокарбонильный комплекс II, далее происходит координация олефина. Миграционное внедрение несимметричных олефинов по связи Rh-H может происходить двумя различными способами – с образованием алкильного интермедиата (IV) линейного или разветвленного строения. Именно эта стадия определяет линейную или разветвленную структуру молекулы альдегида-продукта, образующейся в данном каталитическом цикле. Присутствие в комплексе объемных фосфиновых лигандов в общем случае способствует образованию линейного алкильного интермедиата. Следует отметить, что стадия внедрения олефина является обратимой, при этом возможно отщепление водорода от любого из соседних с C-Rh атомов углерода. В связи с этим, часто гидроформилированию сопутствует побочная реакция – изомеризация положения двойной связи олефина. Образующиеся в результате нее олефины также могут вступать в реакцию гидроформилирования. Фосфиновые лиганды склонны подавлять изомеризацию положения двойной связи.

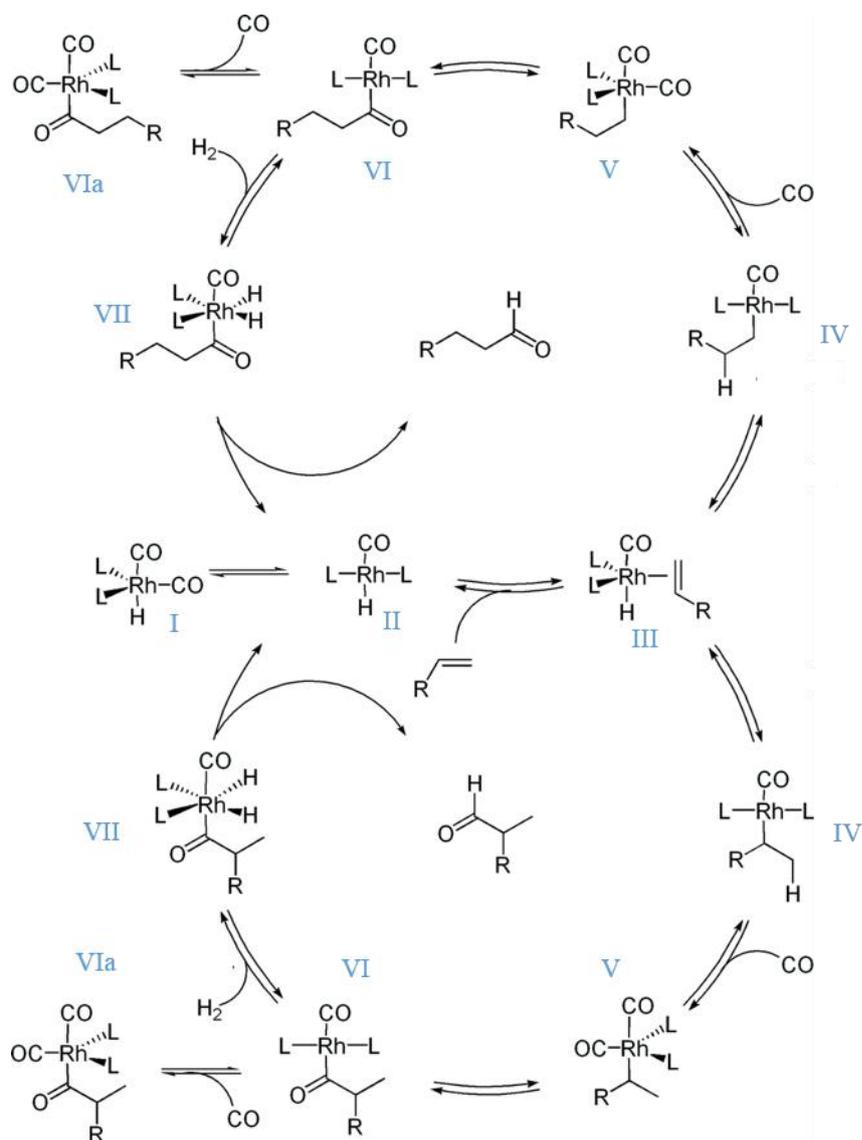


Рисунок 2. Механизм реакции гидроформилирования на родиевом катализаторе.

Несмотря на то, что в 2023 году с момента открытия реакции гидроформилирования исполнилось 85 лет, ученые продолжают создавать новые каталитические системы для ее проведения и уточнять свои представления о ее механизме в различных системах и условиях. В современных исследованиях гидроформилирования можно выделить несколько основных трендов.

1) Создание и использование новых лигандов, позволяющих еще больше увеличивать активность и региоселективность гомогенных каталитических систем [10,11], в т. ч. оптически активных лигандов для проведения энантиоселективного гидроформилирования [12].

2) Развитие различных способов упрощенного отделения продуктов от катализатора. Т.к. промышленное гидроформилирование по сей день проводится в растворах металлокомплексов, сложность разделения смеси для многократного

использования активного металла является одной из ключевых проблем данного процесса. В рамках решения этой задачи разрабатываются твердые катализаторы [13] (на основе неорганических носителей [14], полимеров [15–17] и гибридных материалов [18]), двухфазные [19] и терморегулируемые [20] каталитические системы, нанофильтрационные методы [21,22]. На данный момент только одна из этих разработок получила широкое промышленное применение: это двухфазная водно-органическая система Rh/TPPTS, позволяющая многократно использовать легко отделяющуюся от альдегидов-продуктов родийсодержащую водную фазу [23]. Структура водорастворимого лиганда TPPTS представлена на Рисунке 3а. Данная система применяется в гидроформилировании пропилена и непригодна для высших олефинов в силу их низкой растворимости в воде. Также стало известно о пилотной установке гидроформилирования этилена, в которой используется твердый родиевый катализатор на основе пористого органического полимера, полученного из винилфосфиновых мономеров (Рисунок 3б) – она рассчитана на производительность около 50 тыс. тонн в год и стабильно работает уже более двух лет [24].

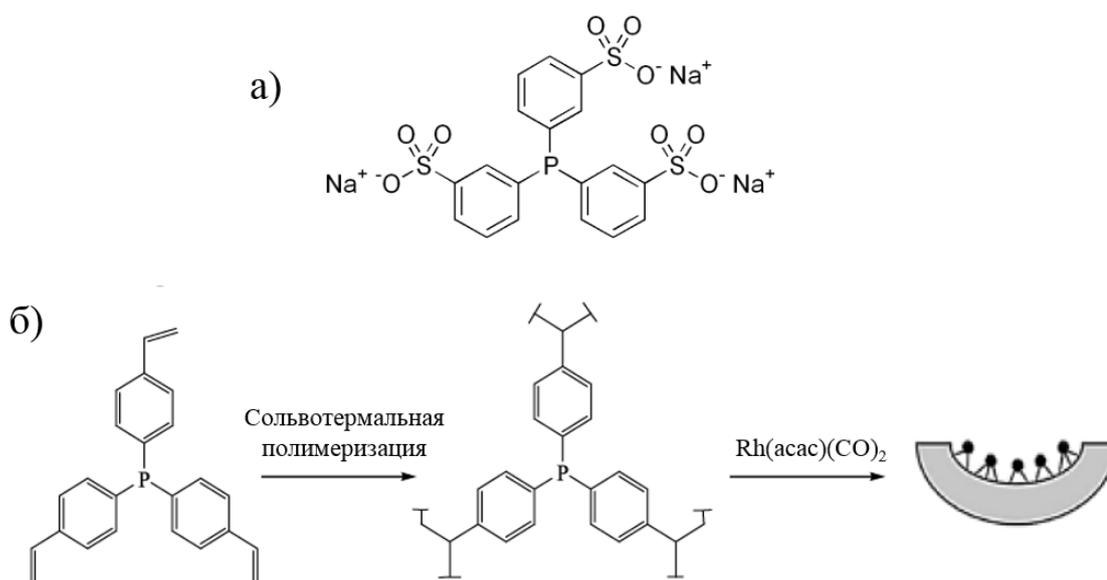


Рисунок 3. Гетерогенные каталитические системы для гидроформилирования. а) строение лиганда TPPTS, используемого для двухфазного гидроформилирования; б) синтез твердого катализатора на основе пористого органического полимера.

3) Изучение тандемных реакций на основе гидроформилирования. Продуктами гидроформилирования являются альдегиды, характеризующиеся высокой реакционной способностью. В связи с этим, перспективно вовлечение этих соединений в дальнейшие превращения в условиях реакции гидроформилирования [25], позволяющее в один прием получать продукты с более высокой добавленной

стоимостью – первичные спирты C_{3+} [26], енамины и амины [27,28], ацетали [29], карбонильные соединения более сложного строения [30] и некоторые другие [31–33]. Кроме того, возможны тандемные процессы, начинающиеся с формирования самого олефина-субстрата путем изомеризации [34], дегидрирования [35], метатезиса [27] или синтеза Фишера-Тропша [36].

4) Повышение эффективности каталитических систем на основе менее дорогостоящих по сравнению с родием металлов [37]. Если о промышленно используемом кобальт-катализируемом гидроформилировании уже известно достаточно много, то в последнее время наблюдается рост интереса к использованию рутения [33], палладия [38], платины [39], иридия [40], золота [41] и даже железа [42] в качестве активных металлов. Кроме того, разрабатываются биметаллические каталитические системы, использование которых также позволяет сократить расход наиболее ценных металлов [43].

5) Гидроформилирование с альтернативными источниками синтез-газа. Т.к. компонентами синтез-газа являются токсичный монооксид углерода и взрывоопасный водород, исследователи предпринимают попытки заменить одно или оба составляющих на другие соединения, предполагающие генерацию синтез-газа *in situ* либо прямое гидроформилирование другими соединениями. В качестве таких источников могут выступать смеси CO/вода [44], CO₂/водород [45], формальдегид [46], метилформиат [47], уксусная кислота [48] и некоторые другие [49].

6) Изучение состояния каталитических систем в условиях реакции гидроформилирования современными физико-химическими методами анализа [50–53], а также применение расчетных методов, позволяющих объяснить наблюдаемые закономерности в катализе [54,55]. Более полное понимание механизмов, происходящих в реакционных условиях процессов, и сведения о строении формирующихся в них частиц могут позволить разрабатывать более эффективные и селективные системы для гидроформилирования.

2.2. Азотсодержащие системы в гидроформилировании и тандемных реакциях на его основе

Фосфорсодержащие соединения по-прежнему являются самыми распространенными лигандами в исследованиях реакции гидроформилирования. Их электронные свойства σ -доноров и π -акцепторов, а также стерические эффекты, открывают возможности тонкой настройки родиевых и кобальтовых каталитических систем, регулируя их активность и региоселективность [5].

Тем не менее, фосфорсодержащие лиганды имеют ряд недостатков, таких как высокая склонность к окислению или гидролизу, а также сложность синтеза и высокая токсичность фосфорорганической химии [5]. Кроме того, большинство комплексов родия с фосфиновыми лигандами обладают низкой активностью в гидрировании альдегидов, что не позволяет использовать их для одностадийного превращения олефинов в первичные спирты. В связи с этим, разработка катализаторов, содержащих другие гетероатомы, также представляет большой интерес. Среди них наиболее интересны лиганды, содержащие другие элементы V группы, поскольку их внешняя электронная оболочка аналогична оболочке фосфора с электронной парой на внешней s- и тремя электронами на внешней p-орбитали. Чаще всего, в фосфорсодержащих лигандах фосфор связан с тремя другими атомами и, таким образом, имеет одну гибридованную орбиталь с неподеленной электронной парой, которая легко взаимодействует с вакантными орбиталями d-элементов, активных в катализе. Аналогичная конфигурация характерна для орбиталей азота в аминах, в имидах и пиридинах азот также имеет неподеленную электронную пару. Однако, в отличие от фосфора, у атомов азота нет d-орбиталей. В этом отношении соединения мышьяка могут проявлять свойства, более близкие к свойствам фосфорсодержащих лигандов (и их действительно испытывают в качестве лигандов гидроформилирования [56]), но их высокая токсичность затрудняет как их исследование, так и практическое использование.

В последние годы в научной литературе все больше внимания уделяется бесфосфорным азотсодержащим каталитическим системам для гидроформилирования. Как правило, азотсодержащие лиганды наиболее распространенных типов (амины, пиридины, имидазолы) менее склонны к обратному связыванию в комплексах благородных металлов по сравнению с фосфинами [57–59]. Этим может объясняться более высокая лабильность их комплексов в условиях гидроформилирования, которую необходимо учитывать при создании каталитических систем на их основе.

Далее в обзоре литературы будут рассмотрены работы, посвященные гидроформилированию в гомогенных и гетерогенных (двухфазных и с твердыми катализаторами) азотсодержащих каталитических системах, а также tandemным процессам на основе гидроформилирования.

Хотя обзор в основном посвящен гидроформилированию в бесфосфорных азотсодержащих системах, следует отметить, что множество интересных результатов также было получено с использованием P,N-систем, в которых фосфор и родий входят в состав одного [60–66] или двух разных соединений [67,68]. В большинстве случаев, в условиях реакции активный в катализе металл связывается только с атомом фосфора [61], таким

образом, азот не имеет прямого влияния на активный центр. Функции азотсодержащих фрагментов в таких системах могут быть весьма разнообразными. Они способны повышать активность за счет электронных эффектов, влияющих на атом фосфора [61–63,69,70] или способствовать более легкому выделению комплекса путем экстракции в полярную фазу [71–73] или осаждения [67]. Были разработаны бидентатные лиганды с двумя атомами фосфора, один из которых напрямую связан с азотом: таким образом, два фосфорных фрагмента дифференцируются, что позволяет проводить энантиоселективное гидроформилирование [12,64,74–76], при этом энантиомерный избыток доходил до 97% [12]. Другой интересный подход – создание самоорганизующихся систем, где две молекулы, каждая из которых содержит азот и фосфор, действуют как бидентатный дифосфорный лиганд [65,66,77,78]. Они могут связываться друг с другом через водородные связи между азотсодержащими фрагментами [65,66] или координацию азота с атомом другого, неактивного в гидроформилировании металла [77,78]. Азотсодержащие группы могут быть эффективны для решения задачи молекулярного распознавания кислотных ненасыщенных субстратов с целью их селективного гидроформилирования [79,80]. Наконец, системы, содержащие фосфор и азот, были успешно использованы в тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования [81–84]. Во всех этих случаях, именно фосфорсодержащие фрагменты играли наиболее важную роль, определяя стабильность и региоселективность каталитической системы, в связи с этим в настоящем обзоре такие системы более подробно не рассматриваются. Еще одна интересная и специфическая область, не обсуждаемая в данном обзоре – гидроформилирование с комплексами азотсодержащих гетероциклических карбенов. В большинстве случаев, в их структуре отсутствуют связи между металлом и азотом. Тем не менее, следует отметить, что в этой области также получены некоторые многообещающие результаты [85–87].

2.2.1. Гидроформилирование олефинов в азотсодержащих каталитических системах.

В начале данного раздела следует отметить, что сам факт успешного протекания гидроформилирования в присутствии комплексов кобальта, рутения и особенно родия с азотсодержащими лигандами не свидетельствует о том, что лиганды в этой системе играют существенную роль. Такие комплексы являются прекурсорами к активным формам катализатора и могут разрушаться в ходе реакции. Гомогенные системы, содержащие комплексы родия в степени окисления +1, характеризующиеся достаточной лабильностью чтобы образовать гидридокарбонилы родия под давлением синтез-газа, с очень высокой вероятностью будут активны в реакции гидроформилирования олефинов. Таким образом, в случае гомогенных систем наиболее важно рассмотреть вопрос о влиянии лиганда на

региоселективность гидроформилирования, которое можно считать признаком непосредственного участия комплекса с N-лигандом в каталитическом цикле, а также на активность системы, т.к. лиганды могут способствовать ее изменению в обе стороны. Дополнительные вопросы появляются для реакций, проходящих в условиях двухфазного или гетерогенного катализа: в этих случаях особое значение имеет то, насколько хорошо водорастворимый лиганд или твердая подложка связывается с активным металлом и достаточно ли стабильны эти соединения, чтобы обеспечить простую и эффективную процедуру разделения катализатора и продукта. В этом разделе будут рассмотрены гомогенные, двухфазные и гетерогенные каталитические системы, исследованные в реакции гидроформилирования с целью получения альдегидов в качестве конечных продуктов. Тандемные реакции, в которых роль азотсодержащих лигандов несколько иная, будут описаны в разделе 2.3.

2.2.1.1. Гомогенные системы

Большинство традиционных фосфорсодержащих лигандов способствуют преимущественному образованию продуктов нормального строения, в некоторых пределах увеличивая также и активность системы. В то же время, слишком большой избыток фосфинового лиганда замедляет реакцию [5]. В данном разделе будет рассмотрено влияние азотсодержащих лигандов на эти параметры в случае гомогенной реакции гидроформилирования.

В основной части работ по этой теме используются комплексы родия с лигандами, содержащими иминную группу, пиридиновый или пиразольный цикл. В этих соединениях содержится азот в состоянии sp^2 -гибридизации и имеет неподеленную электронную пару, которая может участвовать в комплексообразовании. Зачастую в одном лиганде имеется два или более атома азота такого типа для более прочного связывания родия.

Эффективность пиразольных комплексов родия **1-8** (Рисунок 4) в гидроформилировании приведена в Таблице 1.

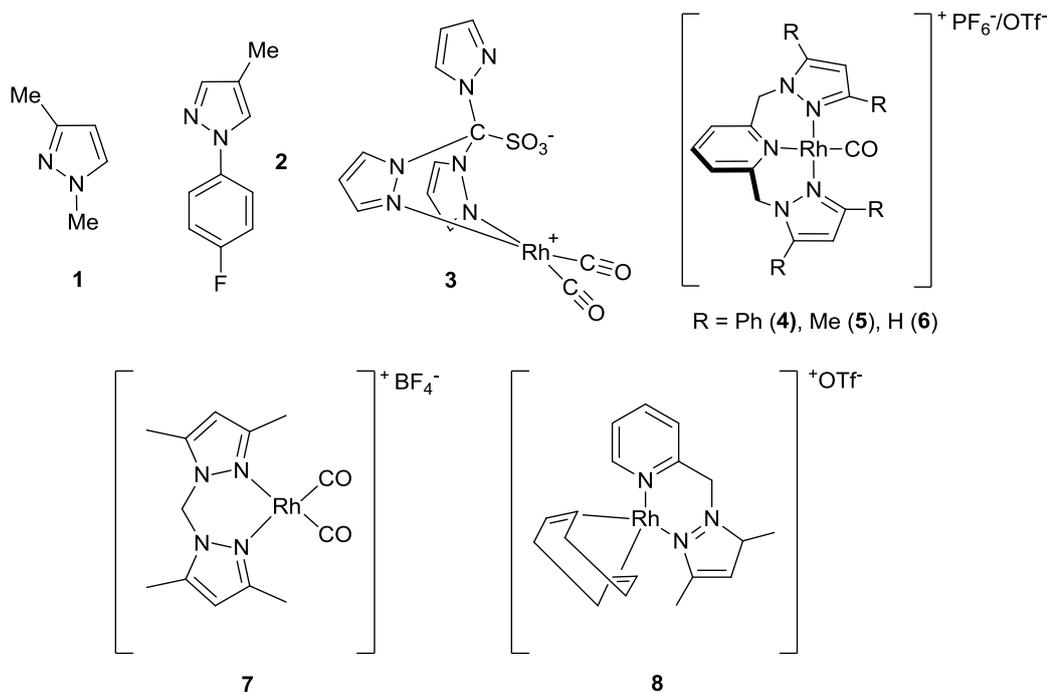


Рисунок 4. Структуры пиразольных лигандов и комплексов для гомогенного гидроформилирования.

Наиболее эффективными в данном ряду являются комплексы, полученные в работе [88], содержащие в своей структуре не только пиразольные, но и пиридиновые фрагменты. Тем не менее, региоселективность этих катализаторов при высоких конверсиях приблизительно соответствует таковой для родиевых прекурсоров без специфических лигандов (отношение *n:izo* для альдегидов C₉ около 1:1) [18]. В ходе изучения систем с лигандами **5-6** выяснилось, что комплекс родия с лигандом **6**, в отличие от комплекса с лигандом **5**, в толуоле неактивен, однако использование в качестве реакционной среды сверхкритического CO₂ обеспечивает 100% конверсию стирола. Эта система была успешно применена для гидроформилирования других непредельных субстратов как с ароматическими, так и с алифатическими заместителями. Системы с другими пиразольными лигандами, в которых sp³-азот пиразольного кольца не был проалкилирован, были неактивны в обеих исследованных реакционных средах. Комплекс **7** оказался существенно менее активен в гидроформилировании гексена-1, чем его фосфорсодержащие аналоги, полученные в той же работе [89], в которых один СО-лиганд был замещен на фосфин или фосфит.

Таблица 1. Эффективность пиразольных родиевых комплексов в качестве прекурсоров в гидроформилировании.

Комплекс	Субстрат	Условия	ТОF, ч ⁻¹ (а)	Макс. выход	<i>н:изо</i>	Ссылка
1 [Rh(CO) ₂ Cl] ₂ / (1:2)	стирол	2.5 МПа, 60°C, сверхкрит. CO ₂	50	100%	0.1	[90]
2 [Rh(CO) ₂ Cl] ₂ / (1:2)	стирол	2.5 МПа, 50°C, толуол	14.5	29%	0.2	[90]
3	Гексен-1	4.0 МПа, 60°C, ацетон	83 (25%)	80% за 40 ч	2.4	[91]
4	Октен-1	4.0 МПа 75°C, толуол	153 (84%)	92% (16 ч)	0.9	[88]
5	Октен-1	2.0 МПа, 75°C, толуол	131 (71%)	96% (16 ч)	0.9	[88]
6	Октен-1	3.0 МПа, 75°C, толуол	135 (11%)	72%	1.8	[88]
7^б	Октен-1	0.5 МПа, 85°C, ТГФ	13	25%	1.5	[89]
8	Октен-1	2.0 МПа, 75°C, толуол	2	2%	н/д	[88]

Здесь и далее даны значения ТОF образования альдегидов (если не указано другое).

^а В скобках даны выходы альдегидов, при которых рассчитывалось значение ТОF (если его не рассчитывали при максимальном выходе). ^б Не вполне ясно, указаны ли в работе выходы или селективности, поэтому реальное значение ТОF в образовании альдегидов может быть несколько ниже (около 10 ч⁻¹).

В работе [91] был синтезирован водорастворимый родиевый комплекс **3** с лигандом Trms (Trms = O₃SC(pz)₃), однако в условиях реакции гидроформилирования в водной среде он разрушался с образованием металлического родия. Тем не менее, комплекс успешно использовался в других растворителях: наиболее эффективно гидроформилирование гексена-1 проходило в ацетоне, при этом было достигнуто достаточно высокое соотношение *н:изо* – 2.4. Интересно, что при замене одного СО на фосфиновые лиганды выходы альдегидов существенно снижались. Авторы работы исследовали каталитическую

систему с комплексом **3** после шестнадцатичасовой реакции методами спектроскопии ЯМР и ИК-спектроскопии. Они обнаружили в растворе комплекс трехвалентного родия $\text{TrmsRh}(\text{CO})(\text{COC}_6\text{H}_{13})_2$, который также был активен в реакции гидроформилирования.

В комплексах **9** и **10** [92] родий координирован с двумя иминовыми атомами азота (Рисунок 5). Оба комплекса были активны в гидроформилировании октена-1 при 75°C и 4.0 МПа (TOF 327 и 317 ч⁻¹). Выходы альдегидов составляли около 70% с соотношением *n*:*изо* 2.3.

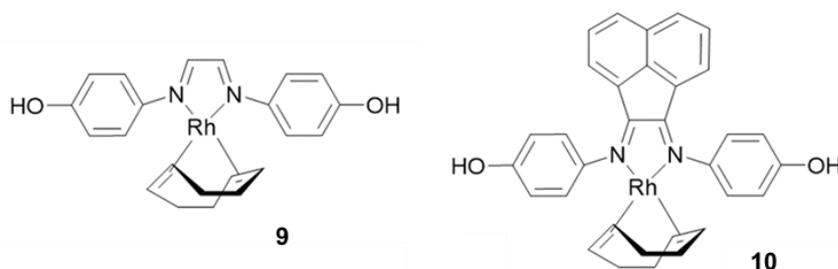


Рисунок 5. Структуры иминовых комплексов **9** и **10**.

В работе [93] были получены диродиевые комплексы с дифенилформамидиновыми лигандами (Рисунок 6). Родий в этих соединениях находился в степени окисления +2.

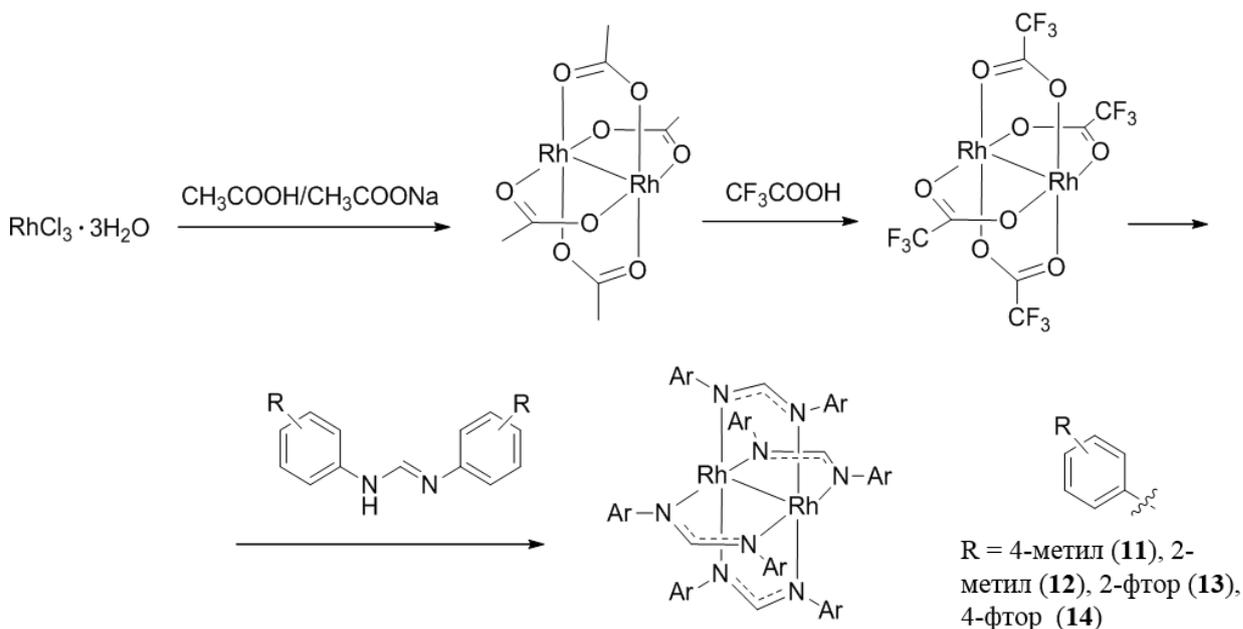


Рисунок 6. Синтез диродиевых комплексов **11-14**.

Все системы, содержащие комплексы **11-14**, были активны в гидроформилировании октена-1. За 4 часа реакции (5.0 МПа, 95°C) удалось достичь выходов альдегидов C_9 87% (TOF 545 ч⁻¹) для комплекса **11** и около 60% (TOF 360-375 ч⁻¹) для **12-14**. Наиболее высокой региоселективностью характеризовалась реакция в присутствии комплекса **13** с орто-фторзамещенным лигандом (*n*:*изо* = 2.5), при этом пара-фторзамещенный лиганд обеспечивает значительно меньшее соотношение *n*:*изо* – 1.9 при близком общем выходе

альдегидов. Комплекс **12**, имеющий метильный заместитель в том же положении, в котором находится фтор в комплексе **13**, также характеризуется более низкой региоселективностью (*n:изо* = 1.8). Таким образом, можно предположить, что на селективность реакции по *n*-продуктам влияют как стерические, так и электронные свойства дифенилформамидиновых лигандов.

Ряд родиевых комплексов с иминопиридиновыми лигандами получен в работах [94,95] (Рисунок 7). Основной задачей в обеих работах было получение дендримерных комплексов, содержащих несколько родиевых центров, однако их низкомолекулярные аналоги также тестировались в гидроформилировании.

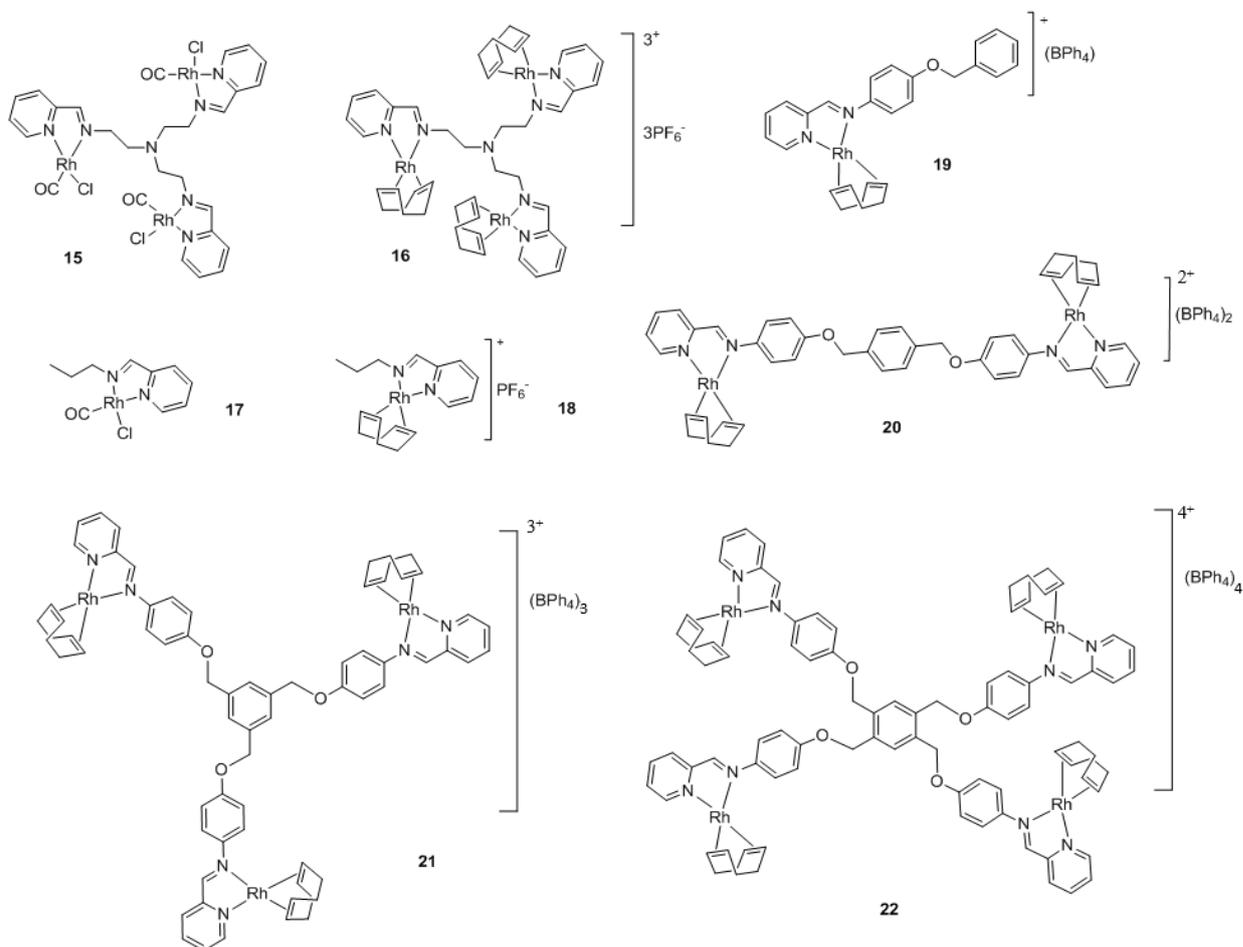


Рисунок 7. Родиевые комплексы **15-22** с иминопиридиновыми лигандами.

Результаты опытов по гидроформилированию октена-1 с использованием данных комплексов приведены в Таблице 2.

Окружение родия в этих комплексах схожее, однако комплексы, не имеющие бензильных заместителей у иминового атома азота, оказались значительно активнее в гидроформилировании октена-1. Комплекс **15** характеризуется высокой региоселективностью: в аналогичных условиях, для классического прекурсора Rh(acac)(CO)₂ при выходе альдегидов C₉ 92% соотношение *n:изо* составляет только 0.9 [96].

Таблица 2. Эффективность родиевых комплексов с иминопиридиновыми лигандами в гомогенном гидроформилировании октена-1.

Комплекс	ТОФ, ч ⁻¹	Выход, %	<i>n:изо</i>	Ссылка
15	320	88	15.7	[94]
16	200	85	2.1	[94]
17	273	89	0.9	[94]
18	261	84	0.7	[94]
19	92	37	2.2	[95]
20	143	58	2.2	[95]
21	71	28	2.2	[95]
22	127	51	2.2	[95]

Условия: 75°C, 3.0 МПа, 8 часов, значение ТОФ рассчитано относительно атомов родия

Дендримерный комплекс **16** также в большей степени способствует образованию нормального продукта, чем низкомолекулярные комплексы **17** и **18**. Рутениевые комплексы строения, аналогичного **19-22**, были испытаны в гидроформилировании в более жестких условиях (120°C, 4.5 МПа), но их производительность была значительно ниже, чем у родиевых аналогов (ТОФ 1.7-5.3 ч⁻¹).

Лиганды, использованные для создания комплексов в работе [96], также содержат иминовую и пиридиновую группы, однако их отличающееся взаимное расположение приводит к тому, что родий координируется только с пиридиновым азотом (Рисунок 8). Об этом свидетельствуют данные спектроскопии ЯМР.

В аналогичных условиях (75°C, 3.0 МПа, 8 часов), гидроформилирование октена-1 в присутствии комплексов **23-25** приводило к выходу альдегидов 57-69% со значением соотношения *n:изо* 2.5-2.7 (ТОФ 162-195 ч⁻¹), значительного роста региоселективности при переходе от низкомолекулярного комплекса **25** к дендримерам **23-24** не наблюдалось.

Салицилальдиминовые комплексы родия, где родиевый центр хелатирован атомами азота и кислорода, изучены в ряде работ, посвященных двухфазному гидроформилированию (разд. 2.2.1.2), однако в исследовании [97] комплексы такого типа применялись в гомогенной системе с использованием другого перспективного метода отделения катализатора – мембранной нанофильтрации. Для этих целей были получены комплексы **26** и **27** (Рисунок 9).

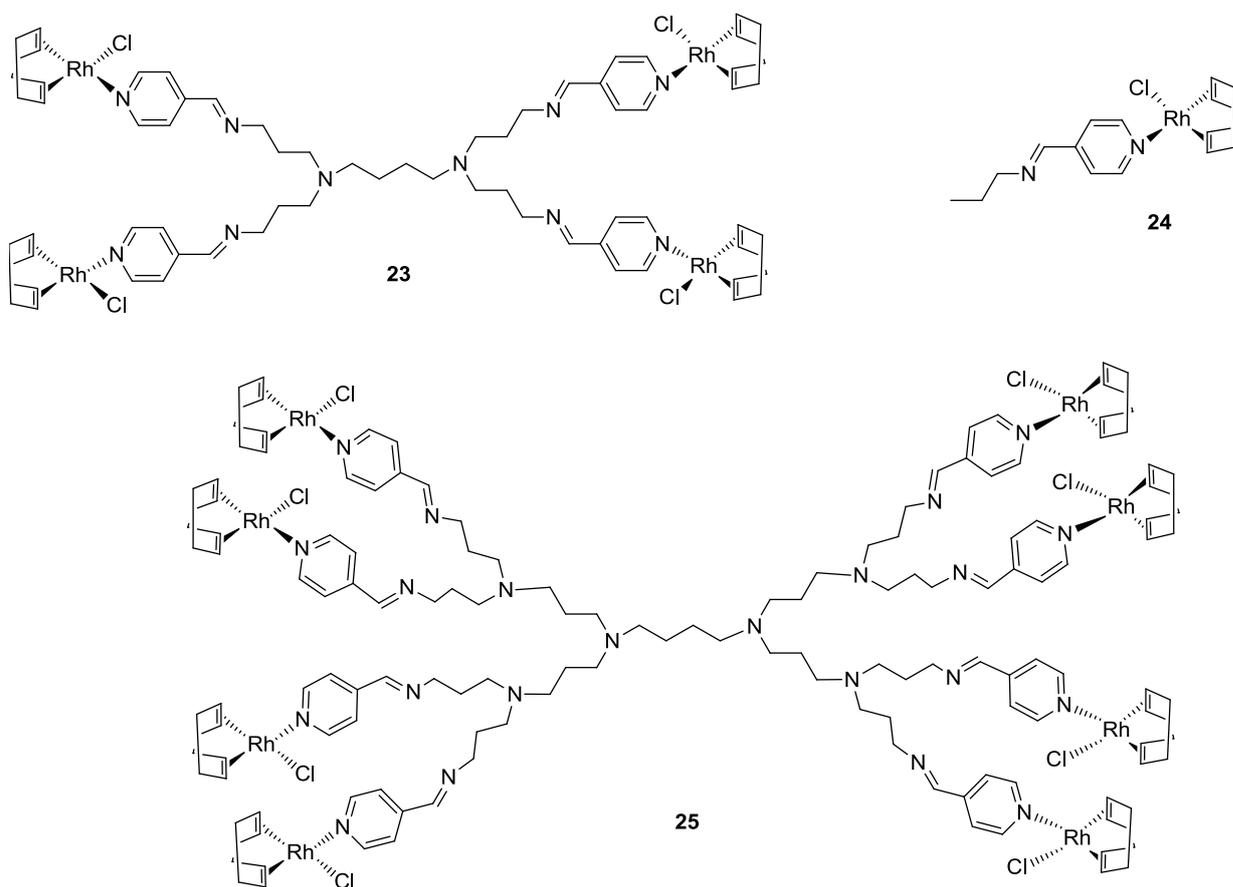


Рисунок 8. Структуры родиевых комплексов 23-25.

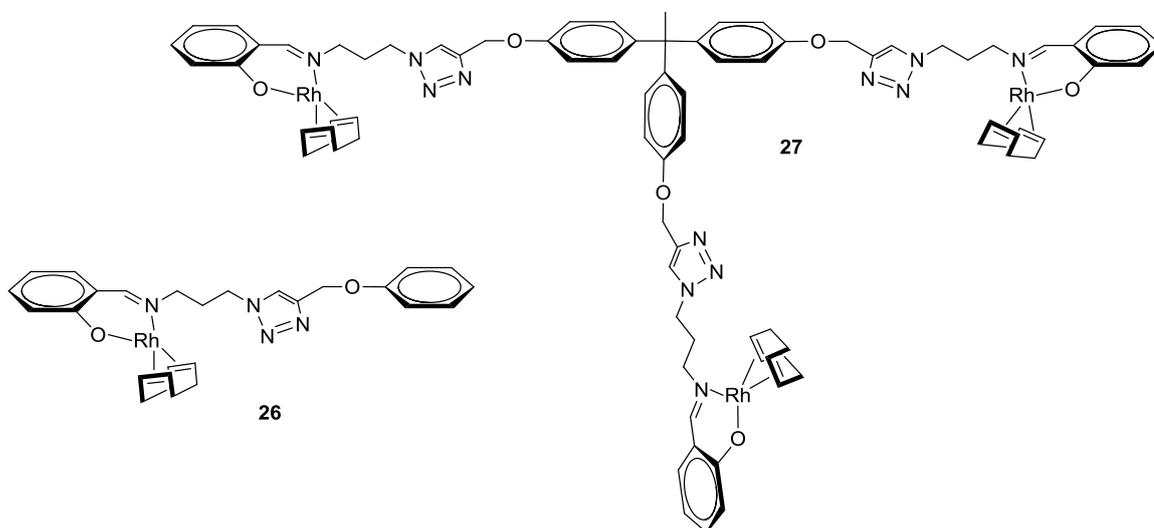


Рисунок 9. Структуры комплексов 26 и 27, использованных в гидроформилировании с отделением методом наночелющения.

В гидроформилировании октена-1 в присутствии комплекса 26 (соотношение субстрат : родий = 2700:1) при температуре 75°C и давлении синтез-газа 4.0 МПа селективность по альдегидам составила 77% ($n:изо = 1.22$). Оба комплекса были успешно использованы в пяти последовательных реакциях без значительного снижения выходов

альдегидов. Региоселективность реакции в большинстве испытанных условий при сравнительно высоких выходах характеризовалась значением *n:изо* около 1:1 и менее. Добавление ртути к каталитической системе с прекурсором **26** (“mercury poisoning test”) снизило выход альдегидов почти на 40%, на основании чего авторы сделали вывод, что активность каталитической системы по крайней мере отчасти обусловлена наличием в ней наночастиц родия.

В другом исследовании, посвященном салицилальдиминовым комплексам родия, сообщается о синтезе и использовании в гидроформилировании комплексов **28–30** [98] (Рисунок 10).

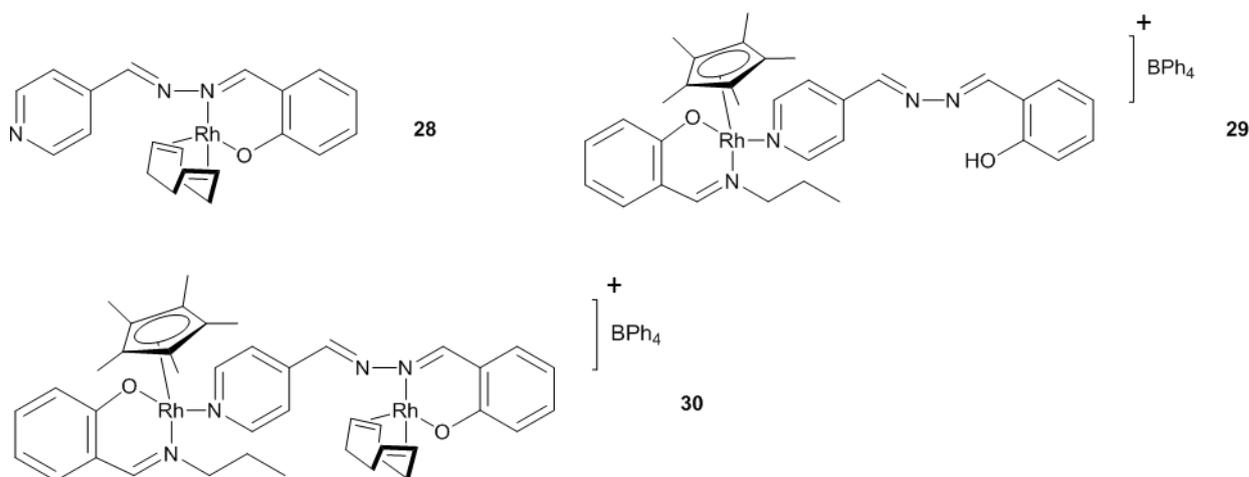


Рисунок 10. Структуры комплексов **28–30**.

В комплексе **28** родий находится в степени окисления +1, в комплексе **29** – +3, в комплексе **30** содержится два атома родия в различных степенях окисления. Все три комплекса были активны в гидроформилировании октена-1. В реакции при 3.0 МПа и 75°C, прекурсор **28** обеспечил выход нонаналей 88% (*n:изо* = 1.3), что соответствует значению TOF 245 ч⁻¹. Активность системы с комплексом **29** в тех же условиях была приблизительно в 1.5 раза ниже. В системе, содержащей два атома родия в разных степенях окисления (комплекс **30**) выход альдегидов достиг 76% за 4 часа (*n:изо* = 1.5). Расчет TOF на один эквивалент родия дает значение 475 ч⁻¹, что существенно выше, чем в монородиевых системах.

Серия металлорганических дендронов, содержащих N,O-салицилальдиминовые группы в фокальной точке (Рисунок 11), была разработана авторами работы [99]. Полученные на основе дендронов (G₀, G₁, G₂) карбонильные комплексы родия продемонстрировали высокую активность и хемиселективность в гидроформилировании октена-1 (4 часа, 75°C, 4.0 МПа, выход альдегидов >99%, TOF 591 ч⁻¹). При этом соотношение *n:изо* при высоких конверсиях октена-1 изменялось в диапазоне 0.8-1.4.

Кроме того, система, содержащая комплекс **31**, была активна в гидроформилировании ряда субстратов: стирола, 7-тетрадецена, метилолеата, триолеина, *D*-лимонена и *R*-цитронеллала. Хемиселективность по альдегидам в случае тетрадецена, метилолеата, триолеина и *D*-лимонена была довольно высокой (86–100%). При добавлении ртути наблюдалось падение активности катализатора, то есть в системе помимо комплексов родия, присутствуют наночастицы металла, активные в гидроформилировании.

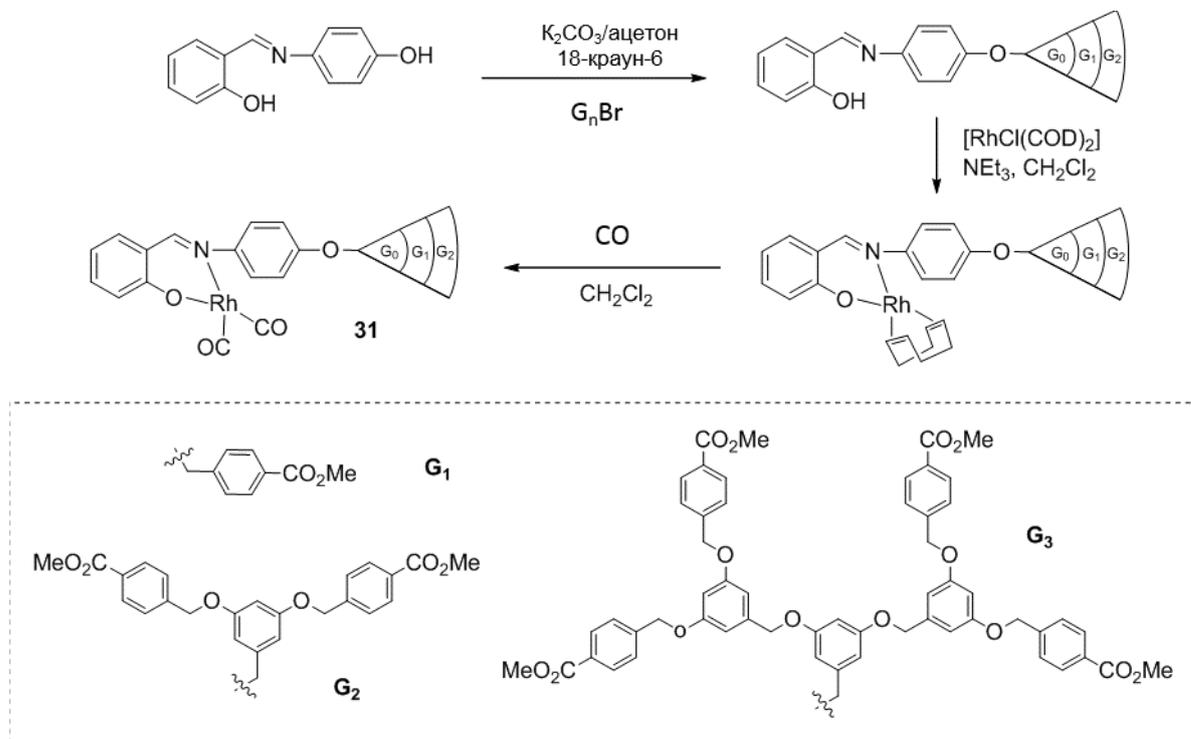


Рисунок 11. Синтез дендронных родиевых комплексов.

Работа [100] посвящена гидроформилированию винилацетата с использованием прекурсоров, содержащих различные активные в гидроформилировании металлы, а также разнообразные лиганды. В частности, данная реакция проводилась в присутствии Rh(асас)(CO)₂ с пиридином и бипиридином. Добавление этих лигандов увеличивает начальную скорость реакции: если для Rh(асас)(CO)₂ указано ее значение 0.1 моль/л×с при 100°C, то в системах Rh(асас)(CO)₂/пиридин и Rh(асас)(CO)₂/бипиридин при более низкой температуре (80°C) она составляет 0.3 и 0.14 моль/л×с, соответственно (данные для полностью идентичных условий не приведены). Как и без добавления лигандов, основным продуктом является альдегид разветвлённого строения (около 99% в обоих случаях). Фосфорсодержащие лиганды обеспечивают более высокую хемиселективность и, в большинстве случаев, скорость реакции. В этом же исследовании приведены данные о влиянии пиридиновых лигандов на скорость гидроформилирования винилацетата в присутствии октакарбонила дикобальта Co₂(CO)₈. В случае кобальта, добавление

девятискратного избытка пиридина увеличивает начальную скорость гидроформилирования винилацетата в четыре раза, однако при этом наблюдается активное образование акролеина и уксусной кислоты (более 40%) из полученного альдегида. Хорошего результата удалось достичь при использовании 3-фенилпиридина: при давлении 3.1 МПа и температуре 120°C, начальная скорость гидроформилирования винилацетата достигла 2.47 ммоль/л×с с преимущественным образованием разветвленного продукта (концентрация металла при этом была в 12 раз больше, чем в опытах с родием).

Выделяется в этом ряду работа Кима и Альпера [101], в которой была исследована каталитическая система принципиально другого типа (Рисунок 12). В полученных ими комплексах содержалось два атома родия в степени окисления +1. Один из них – в катионе – координировался с бидентатным аминным лигандом, а другой образовывал анионный центр. Данные каталитические комплексы были использованы в реакциях гидроформилирования стирола и винилацетата. При соотношении субстрат : катализатор 500:1, комнатной температуре и давлении синтез-газа 7.0 МПа, комплексы родия **32**, **33a** и **33b** проявляют более высокую каталитическую активность в гидроформилировании стирола (конверсия 42-60%, TOF 26-37 ч⁻¹, *n:изо* = 1:30) по сравнению с комплексом [Rh(COD)Cl]₂, из которого они были синтезированы (конверсия менее 5%). При повышении температуры до 45°C значение TOF достигало 159 ч⁻¹. Известно, что добавление оснований, в т.ч. и третичных аминов, оказывает промотирующее действие на образование гидридных комплексов родия, в связи с чем активность комплекса в гидроформилировании может увеличиться. Однако активность каталитической системы, содержащей [Rh(COD)Cl]₂ и Et₃N, также оказалась ниже по сравнению с использованием ионных комплексов родия в тех же условиях, из чего можно сделать вывод, что характер промотирования реакции в случае ионных комплексов не сводится к воздействию третичного амина на родиевый центр в качестве основания, наблюдаемому при их отдельном добавлении.

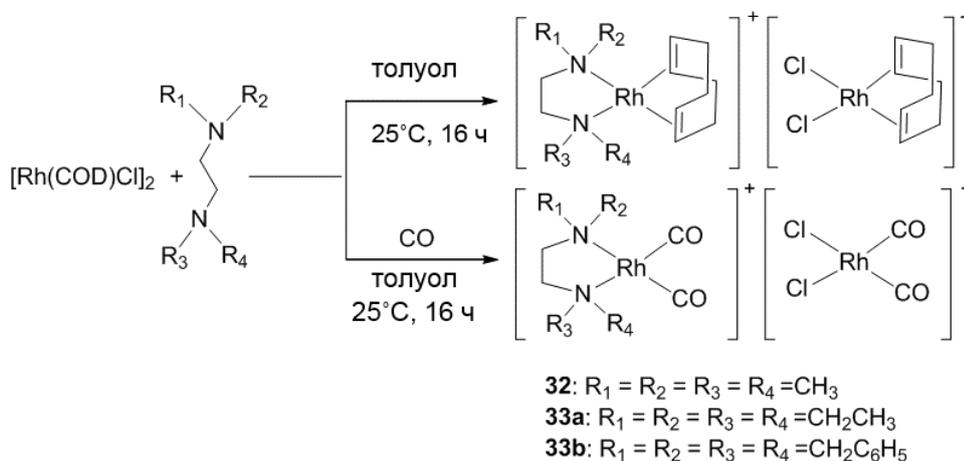


Рисунок 12. Структуры комплексов **32-33**.

Интересно также, что в работе не сообщается о наличии спиртов в смеси продуктов, в то время как системы Rh/третичный амин активно используются для tandemного гидроформилирования-гидрирования непредельных соединений (разд. 2.3.1). По-видимому, ионная природа изучаемых в этой работе комплексов, препятствует активности родия в гидрировании альдегидов.

В работе [102] сообщается о гидроформилировании пропилена в присутствии кластерного комплекса на основе рутения – $N(C_2H_5)_4[HRu_3(CO)_{11}]$ – с высокой региоселективностью. Выходы бутанала и метилпропанала составили 60 и 3%, соответственно, за 60 часов в ДМФА при температуре 100°C и использовании газовой смеси CO (2.5 МПа) и H₂ (1.5 МПа), соотношение этилен : Ru = 140 : 1.

Карбонилацетатные комплексы рутения, содержащие бипиридиновые лиганды, также были испытаны в качестве катализаторов гидроформилирования гексена-1 [103]. В смеси тетрагидрофурана и воды (6:1), при 150°C, 10.0 МПа за 24 часа при использовании комплекса $[Ru_2(CO)_4(MeCO_2)(bip)_2](MeCO_2)$ выход альдегидов достигал 26% (TOF 11 ч⁻¹) с четырёхкратным преобладанием линейного продукта. Несмотря на достаточно жесткие условия, изомеризация субстрата была весьма умеренной, а выход продукта гидрирования не превышал 2%. Не наблюдалось также и образования спиртов.

Гидроформилирование α -олефинов, стирола и сложных эфиров акриловой кислоты с использованием каталитической системы $Ru_3(CO)_{12}/1,10$ -фенантролин в различных амидных растворителях изучали авторы работ [104,105]. В случае пропилен при температуре 120–130°C и давлении 8.0 МПа за 20 часов выход альдегидов составил 65-93% с 95% селективностью по бутаналу (соотношение субстрат : Ru = 120:1). Гидроформилирование стирола в этой системе при 10.0 МПа, 120°C и соотношении субстрат : Ru = 33 : 1 в ДМФА дает разветвленный и линейный альдегиды с выходами 58 и 22% соответственно. При использовании в качестве лигандов третичных аминов увеличивается активность системы в гидрировании альдегидов: так, для 1-азабицикло[2,2,2]октана в N,N-диметилацетамиде были получены соответствующие разветвленный (53%) и линейный (28%) спирты, при этом выход альдегидов составил лишь 4%.

2.2.1.2. Двухфазные системы

Функционализация азотсодержащих лигандов группами высокой полярности позволяет разрабатывать двухфазные каталитические системы на их основе. Как правило, водорастворимость лигандов достигается за счет введения сульфатной группы, как и в случае с классической двухфазной системой с TPPTS [23]. В системах данного типа

особенно важно, чтобы атом родия достаточно прочно связывался с водорастворимым лигандом, в противном случае главная цель создания двухфазных систем – простое и эффективное отделение катализатора – не может быть достигнута по причине вымывания родия в органическую фазу в виде органорастворимых карбонильных комплексов.

Большинство описанных на настоящий момент систем для двухфазного гидроформилирования с азотсодержащими лигандами содержат салицилальдиминовые комплексы родия (Рисунок 13). Серия работ, посвященных таким системам, опубликована группой Смита [106–111]. Водорастворимость описанных в их работах комплексов обусловлена наличием полярных групп (чаще всего – сульфогрупп) в структуре азотсодержащего лиганда.

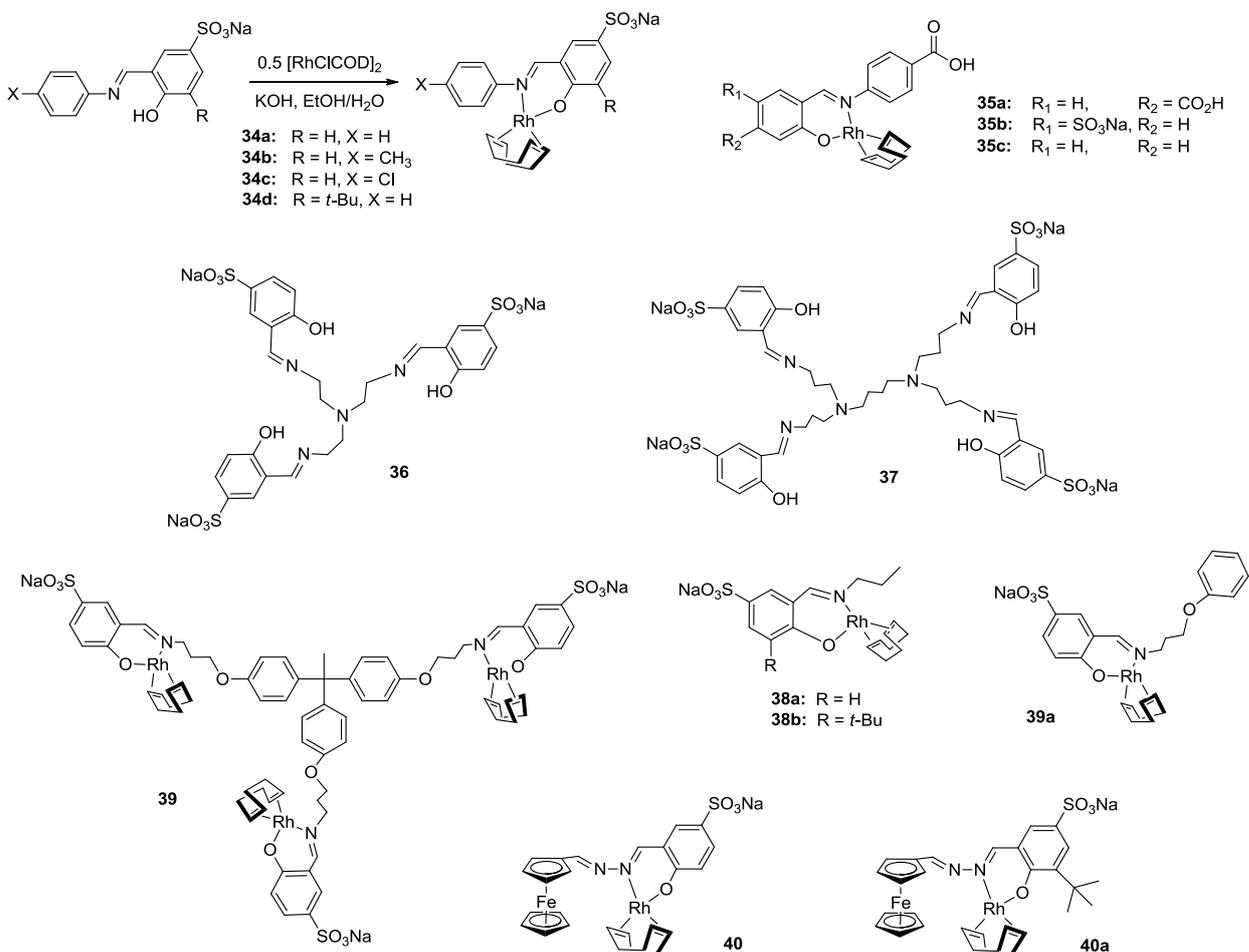


Рисунок 13. Структуры салицилальдиминовых родиевых комплексов и лигандов 34-40.

Все приведенные в Таблице 3 результаты свидетельствуют о том, что изученные системы могут быть использованы в повторных реакциях.

Таблица 3. Комплексы **34-40** в двухфазном гидроформилировании октена-1.

Комплекс	р, Т	Первый цикл			Выход альдегидов в последнем исследованном цикле (его номер)	Ссылка
		Выход альдегидов	<i>n</i> : <i>изо</i>	ТОФ, ч ⁻¹		
34a	5 МПа, 95°C	98%	0.8	276	99% (5)	[106]
34b	5 МПа, 95°C	99%	0.6	276	97% (5)	[106]
30c	5 МПа, 95°C	99%	0.2	277	90% (5)	[106]
30d	5 МПа, 75°C	99%	2.4	276	99% (5)	[106]
35a	4 МПа, 85°C	99%	0.8	276	90% (3)	[107]
35b	4 МПа, 85°C	99%	1.2	290	90% (3)	[107]
35c	4 МПа, 85°C	99%	0.7	272	80% (3)	[107]
36 +[RhCl(COD)] ₂	4 МПа, 75°C	76%	1.5 ^б	294	79% (5)	[108]
37 +[RhCl(COD)] ₂	4 МПа, 75°C	77%	1.6 ^б	312	80% (5)	[108]
38a	4 МПа, 75°C	94%	1.3 ^б	349	81% (5)	[108]
38b	4 МПа, 75°C	88%	1.6 ^б	334	71% (5)	[108]
39a^a	5 МПа, 85°C	89%	1.2	557	24% (5)	[109]
39^a	5 МПа, 85°C	87%	1.2	555	19% (5)	[109]
40	4 МПа, 95°C	98%	0.6	313	70% (5) ^б	[110]
40a	4 МПа, 95°C	72%	1.2	229	55% (4) ^{б,г}	[110]

Условия: октен-1 : Rh (мольн.) 2200-2500 : 1, давление синтез-газа 4-5 МПа, температура 75-95°C, вода – толуол, 8 часов, ^a 4 часа, ^б региоселективность дана при времени реакции 2 часа, ^в представлены значения конверсии октена-1, т.к. данных о хемиселективности в рециклах в работе нет, ^г на пятом цикле активность была полностью потеряна

Следует, однако, отметить, что при проведении экспериментов по повторному использованию водной фазы при выходе альдегидов около 97-99% снижение активности может остаться незамеченным. По результатам оценки вымывания родия методом элементного анализа оно оказывалось достаточно значительным (90% в 4-5 цикле [110], 65% в 1 цикле [106], наименьшее – 9-22% в 1 цикле [107]). В системе с комплексом **34c** ртутный тест показал существенную роль наночастиц родия в реакции гидроформилирования, как в первом, так и в повторных экспериментах – добавление ртути значительно снижало выход альдегидов, и уже в четвертом цикле превращения октена-1 не наблюдалось. При этом принципиальная возможность повторного использования системы без ртути подразумевает, что родий, тем не менее, в значительной степени остается в водной фазе. Возможно, наличие азотсодержащего лиганда способствует стабилизации наночастиц в водном слое. Негативное влияние ртути на активность системы отмечено также для комплексов **39** и **39a**. Интересно, что для комплексов схожего строения **35a-35c** влияние ртути на выход альдегидов выявлено не было. Комплексы **39** и **39a**, полученные в работе [109], оказались более активны в двухфазной системе без неполярного растворителя, где в качестве органической фазы выступал субстрат – как в первом, так и в последующих циклах.

Большинство реакций характеризуется достаточно низкой региоселективностью. Исключение составляет хлорсодержащий комплекс **34c**, который способствует образованию альдегидов разветвленного строения, однако такой существенный избыток разветвленных альдегидов наблюдается только в первом цикле. Далее количество разветвленных альдегидов и нонанала выравнивается, что соответствует предположению об образовании наночастиц в ходе реакции в системах этого типа.

Фторсодержащие салицилальдиминовые лиганды были получены и использованы в гидроформилировании октена-1 в работе [111] (Рисунок 14). В качестве полярной фазы использовалась не вода, а перфторметилциклогексан. Количественные выходы альдегидов C₉ были достигнуты во всех трех системах за 4 часа (4.0 МПа, 75°C), при этом наличие фтора в структуре лиганда также способствовало образованию разветвленных продуктов (98, 73 и 97% *изо*-альдегидов для комплексов **41**, **42** и **43** соответственно).

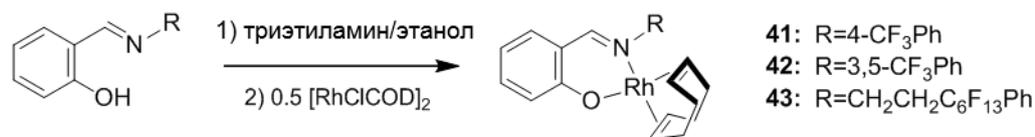


Рисунок 14. Схема синтеза комплексов **41-43**.

Однако повторное использование фторорганического слоя (комплекс **43**) привело к снижению конверсии октена-1 до 20%. Неполлярная фаза после реакций была окрашена, что свидетельствует о существенном вымывании родия.

В работе [112], принадлежащей к серии исследований, направленных на улучшение каталитической активности двухфазных систем в гидроформилировании длинноцепочечных субстратов за счет добавления амфифильных циклодекстриновых фрагментов [113], были получены водорастворимые лиганды **44-47** (Рисунок 15), содержащие салицилальдиминовые и салицилгидразоновые группы.

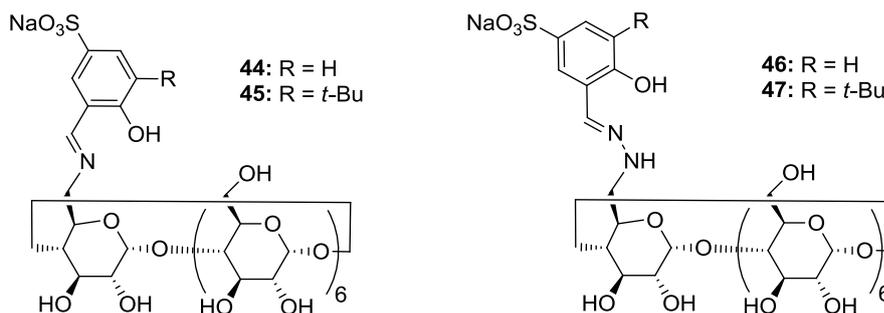


Рисунок 15. Строение циклодекстриновых лигандов **44-47**.

Двухфазные каталитические системы с использованием этих лигандов и комплекса $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ в качестве источника родия были активны в гидроформилировании октена-1 (при давлении 2.0 МПа и температуре 60°C за 8 часов конверсии составляли 29-99% с селективностью по альдегидам 40-50% и соотношением *n*:*изо* около 2.3), однако после первого же цикла комплексы разрушались, а основная часть родия оказывалась в органической фазе.

Наряду с органорастворимыми дииминовыми комплексами **9** и **10**, в работе [92] получены водорастворимые комплексы **48** и **49**, которые применили в двухфазном гидроформилировании октена-1 (Рисунок 16).

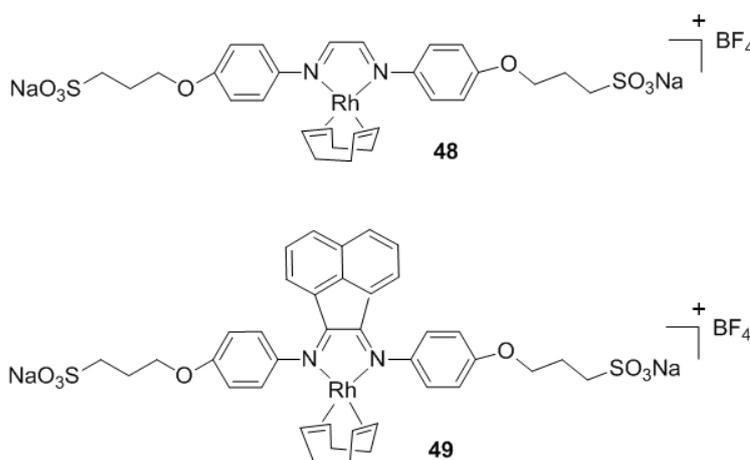


Рисунок 16. Строение комплексов **48** и **49**.

Двухфазные системы, исследованные в данной работе, не содержали неполярного растворителя: в роли второй фазы выступал субстрат и продукты. Каталитические системы с комплексами **48** и **49** при температуре 75°C и давлении 4.0 МПа за 8 часов обеспечивали полную конверсию октена-1 с селективностью по альдегидам 86 и 88% и соотношением *n*:*изо* 1.91 и 2.73, соответственно (TOF 522 и 539 ч⁻¹). Обе системы были использованы в четырех последовательных реакциях, при этом наблюдалось постепенное снижение их активности в гидроформилировании: при четвертом использовании, конверсия октена-1 в обоих случаях составляла около 60%. Ртутный тест свидетельствовал об отсутствии вклада наночастиц в активность в гидроформилировании. Стерически затрудненный лиганд в комплексе **49** способствовал достаточно высокой региоселективности по *n*-альдегиду для катализаторов данного типа, которая несколько снизилась при повторном использовании, сохраняясь в течение последующих циклов на уровне значения *n*:*изо* около 2. Комплексы схожего строения с одним и двумя атомами родия (Рисунок 17) получены в следующей работе той же научной группы [114].

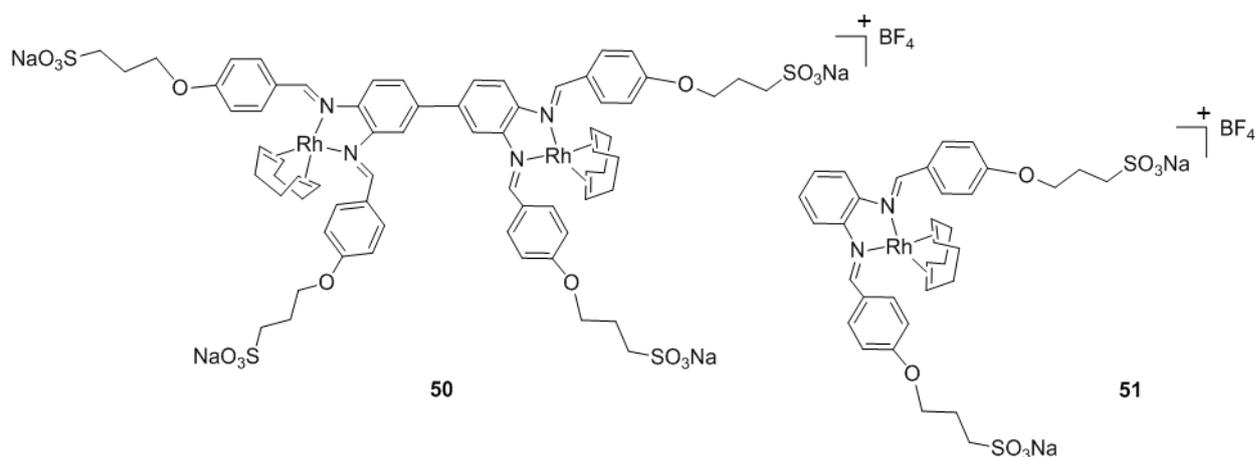


Рисунок 17. Строение комплексов **50** и **51**.

В аналогичных условиях, данные прекурсоры характеризовались близкими значениями TOF (581 и 528 ч⁻¹ для **50** и **51**, соответственно). Водная фаза также была использована в четырех последовательных реакциях и постепенно теряла свою каталитическую активность.

В работе [115] описан синтез пиридил-триазольного лиганда **52** (Рисунок 18):

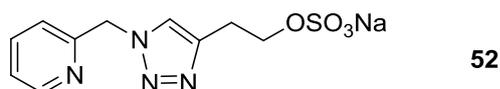


Рисунок 18. Строение лиганда **52**.

Данный лиганд и родиевый прекурсор [RhCl(COD)]₂ применялись в системе вода-толуол для гидроформилирования стирола и гексена-1. При температуре 80°C и давлении 8

МПа за 18 часов (стирол : родий = 500:1) конверсия стирола в альдегиды составила 99%, также наблюдалось образование этилбензола (около 1%). В случае гексена-1 выход альдегидов составлял около 90% с соотношением *n.изо* 1.3. Показано, что водная фаза может быть использована без снижения выхода по меньшей мере в четырех последовательных реакциях. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что уже после первого цикла родий в водной фазе находится в виде наночастиц (Рисунок 19). Добавление ртути при повторном использовании водной фазы снизило выход реакции гидроформилирования до 2%, что также указывает на определяющую роль наночастиц родия в катализе.

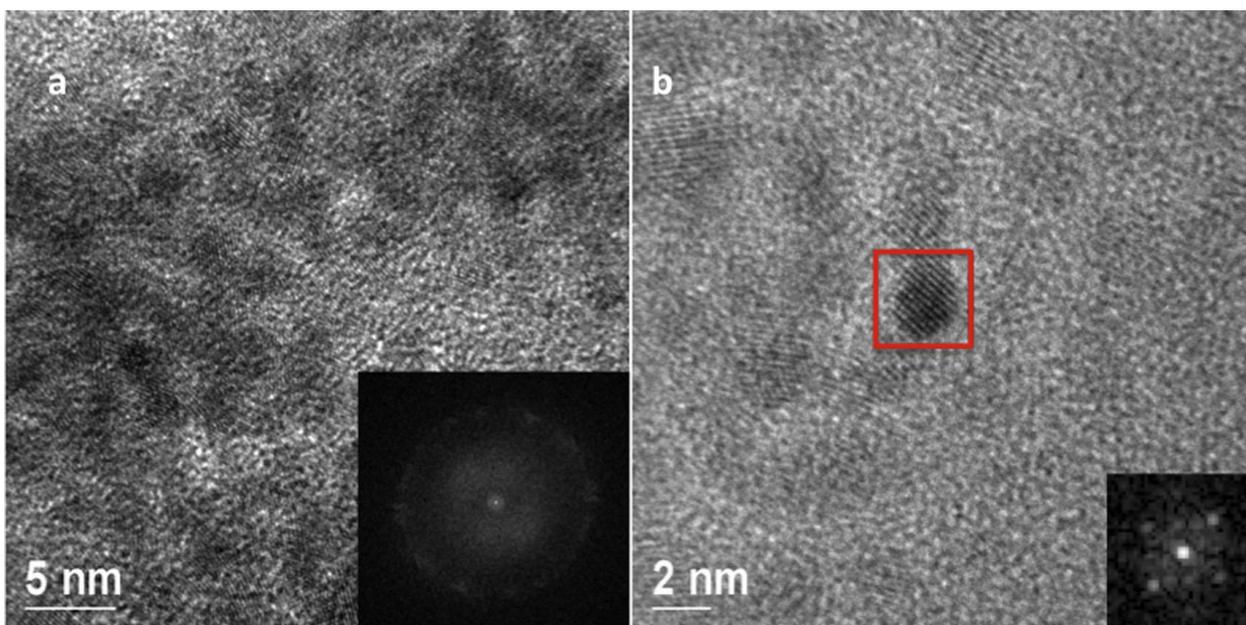


Рисунок 19. Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) после первой каталитической реакции и картина дифракции кристаллических наночастиц для микрофотографии (а) и для выделенной зоны микрофотографии (б).

Водорастворимые поликатионы, содержащие четвертичный атом азота, применялись в качестве компонентов каталитических систем в гидроформилировании гексена-1 в двухфазных условиях с использованием трихлорида родия в качестве прекурсора (Рисунок 20) [116].

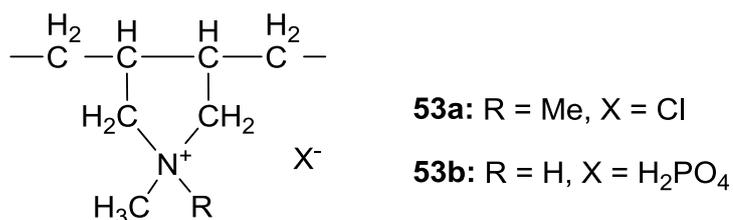


Рисунок 20. Структура полимерных лигандов **53a** и **53b**.

Активность системы зависела от уровня pH водной фазы, а на основании экспериментов сравнения с немодифицированным карбонилем родия авторы работы предположили, что родий вымывается в органическую фазу в виде комплекса с полимерным лигандом, поэтому для повышения стабильности системы необходимо было найти условия, способствующие наиболее полному удержанию полимера в водной среде. Добавление соли с трехзарядным анионом – фосфата натрия – позволило провести три последовательных реакции с водной фазой с лигандом без снижения активности от цикла к циклу, однако эта скорость была в 6 раз меньше, чем без добавления фосфата. Авторы работы предположили, что повышение стабильности связано с образованием внутри- и межмолекулярных солевых мостиков при введении поливалентных анионов. Той же группой исследовалось двухфазное гидроформилирование бутена-2 и гексена-1 в присутствии родиевого комплекса полиэтиленimina с молекулярной массой 10 000 а. е. м. Система оказалась на порядок менее активной, чем при использовании лигандов **53a** и **53b** [117].

Способность карбонильных соединений кобальта взаимодействовать с основаниями Льюиса, в частности – с производными пиридина, была использована авторами [118–120] для разработки оригинального подхода к многократному использованию кобальтового катализатора гидроформилирования в двухфазных условиях с применением ионных жидкостей. Образующийся в условиях гидроформилирования (10.0 МПа, 130°C) гидридокарбонил кобальта $\text{HCo}(\text{CO})_4$ хорошо растворим в органической фазе, где и протекает реакция. При снижении температуры и давления тетракарбонил теряет стабильность и реагирует с пиридином с образованием $[\text{PyH}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ либо $[\text{Co}(\text{Pyr})_6]^{2+}[\text{Co}(\text{CO})_4]^{2-}$. Оба эти ионных соединения характеризуются высокой аффинностью к ионной фазе, иммобилизуются в ней и легко отделяются от органической фазы, содержащей продукты реакции, обеспечивая возможность многократного использования – активность системы не снижалась на протяжении 4 циклов оставаясь на уровне 90% за час при селективности по альдегидам 87% и соотношении *n:изо* 1.8 (субстрат : Co = 50 : 1). Авторы отмечают зависимость скорости реакции от соотношения Py/Co (избыток лиганда ингибирует реакцию) и основности пиридинового основания – замена пиридина (pKa 8.8) на 2-метоксипиридин (pKa 10.9) приводит к количественному превращению субстрата в тех же условиях.

2.2.1.3. Твердые катализаторы

Создание твердых катализаторов гидроформилирования является весьма сложной задачей по причине образования в условиях этой реакции необходимых для ее протекания гидридокарбонильных комплексов родия и кобальта, которые склонны к вымыванию в

жидкую фазу. По этой причине, большинство разрабатываемых гетерогенных катализаторов гидроформилирования содержат фосфорные функциональные группы, которые достаточно прочно связываются с переходными металлами (как упоминалось ранее, в гомогенном катализе фосфиновые фрагменты остаются в координационной сфере родия в течение всего каталитического цикла гидроформилирования, дополнительно увеличивая региоселективность реакции). В литературе содержится множество примеров твердых полимерных фосфорсодержащих катализаторов гидроформилирования [121–123], а также катализаторов, в которых фосфорный лиганд закреплен на неорганической подложке [18,124]. Некоторые из них характеризуются весьма высокой стабильностью и региоселективностью [123,125], известны также энантиоселективные катализаторы такого типа [126]. Разработка азотсодержащих твердых катализаторов гидроформилирования, основные преимущества которых перед фосфорными – простота синтеза и устойчивость к окислению, ведется несколько менее активно, однако исследователями были достигнуты определенные успехи в этой области. Исходными веществами для создания таких катализаторов, как правило, также служат полимеры или неорганические материалы.

В 1970 году сшитый поливинилпиридин (PVP) впервые предложили использовать для кобальт-катализируемого процесса гидроформилирования – сначала как поглотитель металла для декобальтизации [127], а затем и как носитель для катализатора [128]. Было обнаружено, что в присутствии синтез-газа кобальт связывается с полимером в форме гидридокарбонила $\text{HCo}(\text{CO})_4$, а под давлением чистого монооксида углерода снова высвобождается в раствор в виде карбонильного комплекса $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Тем не менее, автор пришел к выводу, что в ходе реакции гидроформилирования Co/PVP служит в качестве резервуара кобальта, а катализ преимущественно происходит в растворе на несвязанном с азотом гидридокарбониле, постепенно высвобождаемом из катализатора. В работе [129] был получен полипропилен с привитыми при помощи γ -облучения боковыми пиридинсодержащими цепями (Рисунок 21), который также использовали для связывания кобальта. Каталитические исследования показали, что при конверсиях 95-100% региоселективность гидроформилирования несколько возрастает при добавлении пиридина к диоктакарбонилу кобальта, однако полимер увеличивает ее в существенно большей степени. Интересно также, что менее явный рост региоселективности обнаружен и при добавлении не содержащего привитых боковых цепей полипропилена, что указывает на существенную роль не только пиридинового, но и полиметиленового фрагмента в катализе. После реакции с добавлением азотсодержащего полимера и его отделения обнаружено, что около 10% кобальта осталось в растворенном виде.

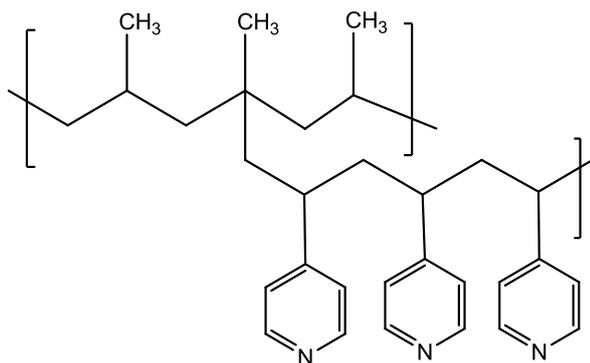


Рисунок 21. Структура полимера с привитыми пиридинсодержащими цепями, полученного в работе [129].

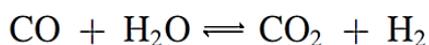
Возможность многократного использования катализатора исследована не была. Следует упомянуть, что вскоре той же научной группой [130] по аналогичному принципу был создан родийфосфиновый полимерный катализатор гидроформилирования.

Родиевые катализаторы гидроформилирования на основе поливинилпиридина также известны [131–134]. Так, в работе [131] из ацетата родия (II) и сшитого поливинилпиридина при давлении синтез-газа 9 МПа получен гетерогенный катализатор, активный в гидроформилировании октена-1. Удельная активность катализатора (в пересчете на количество родия) оказалась в 1.6 раз ниже, чем у гомогенной системы без дополнительных лигандов. В тех же условиях был испытан катализатор, приготовленный из поливинилпиридина с добавлением TPPTS, который проявил еще более низкую активность. Отмечается, что для обоих катализаторов единственными продуктами гидроформилирования были нонаналь и 2-метилоктаналь, однако не указано, присутствовали ли в смеси интернальные октены, что не позволяет сделать вывод о том, является ли это следствием отсутствия изомеризации двойной связи при использовании данных катализаторов или их активности в гидроформилировании исключительно терминальных двойных связей. Данных о стабильности катализаторов в работе также не приводится.

В другой работе [132] $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ наносили на сшитый поливинилпиридин, причем использовали поливинилпиридин с разной степенью сшивки (с добавлением 2% и 25% дивинилбензола (ДВБ)). Методом растровой электронной микроскопии показано, что частицы катализатора с 25% ДВБ имели сферическую форму, тогда как в случае 2% форма частиц была нерегулярной. В ИК-спектре катализатора с 25% ДВБ отсутствовали сигналы CO, что, по-видимому, свидетельствует об их замещении в координационной сфере родия на атомы полимера – вероятнее всего, пиридиновые атомы азота. Для менее сшитого катализатора полосы CO наблюдались при тех же частотах, что и у исходного

Rh(acac)(CO)₂. Более прочное связывание родия для катализатора с 25% ДВБ подтверждается и сериями каталитических опытов по многократному использованию катализаторов в гидроформилировании гексена-1, где он демонстрировал стабильные выходы альдегидов в пяти последовательных циклах, тогда как для катализатора с 2% ДВБ выходы снижались уже в 3-4 использовании. При давлении синтез-газа 4 МПа, температуре 80°C и соотношении субстрат : Rh = 235 :1, характерные выходы составляли 40-60% за 17 часов реакции, а соотношение *n:изо* – 1.5-1.6.

Родиевые катализаторы на основе поливинилпиридина активны в гидроформилировании в условиях реакции водяного газа [133,134]. Реакция водяного газа – это взаимодействие монооксида углерода с водой с образованием водорода и CO₂:



Гидроформилирование, таким образом, происходит с участием остающегося в равновесной смеси CO и образовавшегося в результате реакции водорода, что позволяет не добавлять водород из внешних источников.

Известно, что комплексы родия с азотсодержащими лигандами активны в этой реакции [135]. В работе [133] катализатор готовили из сшитого поливинилпиридина и трихлорида родия, реакции гидроформилирования гексена-1, гексена-2 и циклогексена проводили при 0.09 МПа CO и 100°C. Величины TOF в данной системе оказались достаточно низкими и составили 0.05 – 0.19 ч⁻¹. Гидроформилирование гексена-1 происходило быстрее, чем реакции с циклогексеном и гексеном-2, но во всех случаях выходы реакции гидрирования связи C=C оказывались выше. Также достаточно интенсивно проходила изомеризация положения двойной связи в линейных субстратах. Схожие результаты сообщаются в работе [134], в которой описано получение катализатора из сшитого поливинилпиридина и комплекса [Rh(COD)(2-пиколин)₂]PF₆, однако авторам удалось подобрать условия, в которых гидрирование модельного субстрата гексена-1 проходило медленнее, чем гидроформилирование (ключевую роль сыграло увеличение отношения субстрат : Rh), а также показать возможность повторного использования катализатора без потери активности. Интересно также, что раствор комплекса [Rh(COD)(2-пиколин)₂]PF₆, который изначально содержит связь родия с пиридиновым азотом, оказался неактивен в гидроформилировании в исследуемых условиях (0.09 МПа CO и 100°C).

Другой полимер с пиридиновыми фрагментами был получен авторами работы [136], для его синтеза использовали винилпиридин, метилакрилат и этилендиакрилат. На полученный материал родий наносили из раствора [Rh(CO)₂Cl]₂, после чего добавляли

тетрафенилборат натрия с целью обмена хлорид-анионов на BPh_4^- . Полученный катализатор использовали в газофазном гидроформилировании пропилена. Начальная удельная активность этого катализатора в проточном реакторе составляла около 0.3 ч^{-1} в пересчете на 1 моль родия при 130°C и общем давлении пропилена и синтез-газа 1.1 МПа с соотношением *n:изо* около 1:1. Авторы проводили проточные испытания в течение >200 ч и зафиксировали значительное снижение активности катализатора за этот период времени. В первые часы наблюдалось также образование бензола, который по всей видимости формировался из фенильных групп тетрафенилборат-аниона. Авторы предположили, что основной причиной деактивации является восстановление родия до Rh^0 , сопровождавшееся изменением цвета катализатора. Стоит также отметить, что обработка тетрафенилборатом натрия способствовала существенному увеличению активности катализатора, что подтверждает важную роль противоиона в данной каталитической системе.

Сополимер дивинилбензола и винилпиридина с высокой площадью поверхности ($528 \text{ м}^2/\text{г}$), полученный авторами работы [137], далее подвергали обработке этилиодидом, таким образом, пиридиновые атомы азота в итоговом материале находились в кватернизированной форме. Полученный из данного материала родиевый катализатор был неактивен в гидроформилировании октена-1 (100°C , давление синтез-газа 2 МПа, субстрат : Rh = 8000:1), в отличие от синтезированных в рамках того же исследования фосфорсодержащих катализаторов, однако при добавлении трифенилфосфина активность системы с бесфосфорным гетерогенным катализатором оказалась наиболее высокой. Не исключено, что в данном случае взаимодействие с трифенилфосфином способствует и более интенсивному вымыванию родия в силу недостаточно прочного связывания родия с четвертичным азотом, однако об исследованиях вымывания или возможности многократного использования катализатора в работе не сообщается.

В работах [117,138,139] пиридиновые группы вводили в полимеры в составе аминопиридиновых фрагментов (**56**, Рисунок 22).

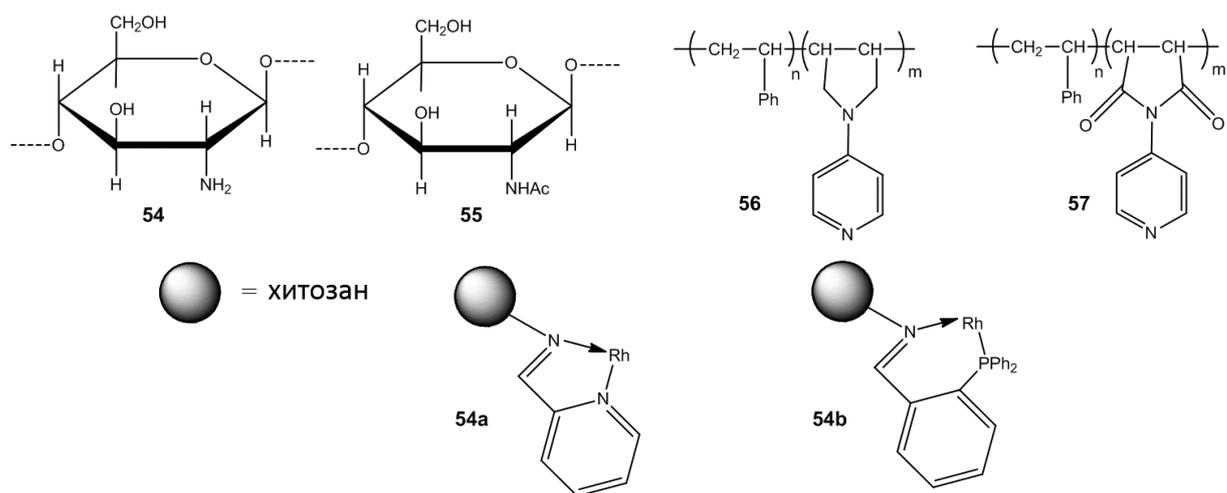


Рисунок 22. Структуры полимеров **54-57** и полимерных комплексов **54a** и **54b**.

Сополимер стирола и N-пирролидинпиридина [138,139] был использован для синтеза катализаторов путем нанесения родия из растворов RhCl_3 и $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$. Полученные катализаторы оказались более активны в гидроформилировании изобутилена и гексена-1, чем гомогенная система RhCl_3/N -пирролидинпиридин. В качестве возможного объяснения этого факта, авторы предлагают агрегацию родия в полиядерные комплексы в гомогенном растворе, для препятствования которой концентрация лиганда оказалась недостаточной, в отличие от гетерогенной системы при аналогичном соотношении N:Rh.

Замена растворителя с *n*-ксилола на пиридин привела к более чем трехкратному увеличению начальной скорости гидроформилирования изобутилена, что авторы связывают с более эффективным набуханием полимера в случае пиридина.

В дальнейшем той же научной группой были получены катализаторы из полимера схожего строения, содержащего амидные фрагменты, а также катализаторы на основе биополимеров хитина **54** и хитозана **55** (Рисунок 22) [117]. Обнаружено, что при одинаковых условиях нанесения родия из раствора трихлорида полимеры с большей электронной плотностью на атомах азота (**54** и **56**) связывают большее количество родия, чем **55** и **57**, в которых азот находится под влиянием акцепторных групп. Также катализаторы из **54** и **56** характеризуются наличием индукционного периода в реакции гидроформилирования гексена-1, тогда как при использовании двух других катализаторов его не наблюдается. Авторы связывают это с необходимостью восстановления трехвалентного родия до активного в гидроформилировании одновалентного, происходящего в условиях реакции, которое в случае более прочного связывания родия с донорными группами идет более медленно. Интересно, что если по скорости гидроформилирования гексена-1 все полученные катализаторы уступают классической

родий-фосфитной гомогенной системе (в качестве лиганда в работе использовали триметилпропанфосфит), то в гидроформилировании изобутилена катализаторы на основе **56** и **57**, проявили более высокую активность в изучаемых условиях (давление синтез-газа 6 МПа, 90°C, растворитель *n*-ксилол). В работе также упоминается, что каталитическая система с полимером **56** сохраняет свои свойства в серии нескольких последовательных использований с промежуточным отделением катализатора, однако численные результаты данных экспериментов не представлены.

Родиевым катализаторам гидроформилирования на основе хитозана посвящена и работа [140]. Перед введением родия авторы модифицировали аминогруппы хитозана салицилальдиминовыми фрагментами (Рисунок 22, **54a** и **54b**). Полученный катализатор **54a**, а также его фосфорсодержащий аналог **54b** (с трифенилфосфиновым фрагментом вместо пиридинового) испытывали в гидроформилировании октена-1. При давлении 1 МПа и температуре 75°C в *n*-ксилоле значения TOF для этих катализаторов составили 13 и 75 ч⁻¹, соответственно. Фосфорсодержащий катализатор также сохранял активность в четырех последовательных реакциях, тогда как салицилальдиминовый проявлял существенно более низкую активность уже во втором использовании. Однако данные элементного анализа продемонстрировали, что после двухчасовой реакции гидроформилирования в обоих случаях вымывание родия составляет менее 0.1%, что может означать что потеря активности салицилальдиминового катализатора связана в большей мере с изменением состояния родия, чем с его вымыванием.

В работе [141] получена серия гетерогенных родиевых катализаторов на основе триазиновых каркасов, синтезированных из мономеров, представленных на Рисунке 23. Нанесение родия производили из водного раствора RhCl₃. Содержание родия в катализаторах составило 3.4-5% по массе. Все полученные катализаторы были активны в гидроформилировании октена-1 при давлении синтез-газа 8 МПа и температуре 80°C. Наиболее активным в серии оказался катализатор **58d** – при его использовании выход альдегидов C₉ составил около 65% за 1 час реакции (субстрат : Rh = 5000 : 1), что на 15% больше, чем для использованного для сравнения Rh/C. В сериях последовательных реакций катализаторы **58a** и **58d** также проявили более высокую стабильность, чем Rh/C, хотя эксперименты с «горячим фильтрованием» демонстрировали, что около трети конверсии октена-1 обеспечивается комплексами родия, вымывающимися в раствор. На примере катализатора **58a**, исследованного методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии, показано образование связи между атомами родия и азотными атомами триазинового каркаса.

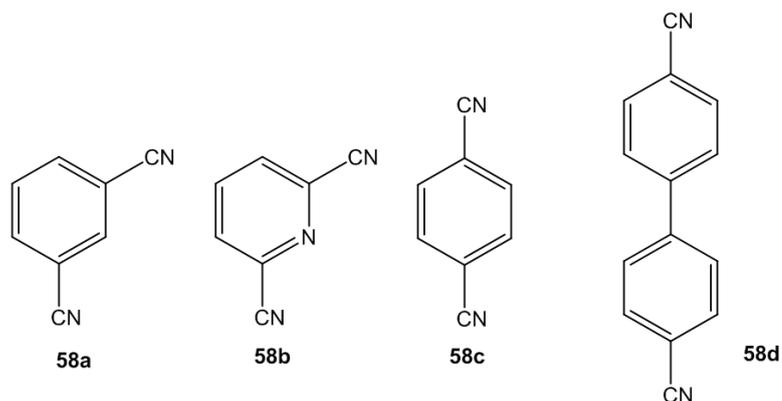


Рисунок 23. Мономеры, использованные в синтезе носителей катализаторов **58a-d**.

Интересный подход к синтезу катализаторов предложен в работе [142], в которой полимерные эпоксидные материалы получали из N,N-диглицидил-4-глицидилоксианилина с использованием комплексов переходных металлов в качестве катализаторов полимеризации. Для синтеза катализатора гидроформилирования в этой роли выступал комплекс $\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})[(\text{iPr})_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OMe})_2]\text{Cl}$. Таким образом, дополнительной стадии нанесения родия не требовалось. Следует отметить, что в работе не приводятся исследования, позволяющих подтвердить или опровергнуть присутствие фосфинового лиганда в составе полученного катализатора. После первого использования в гидроформилировании октена-1 (давление синтез-газа 5 МПа, 110°C, 8 ч, субстрат : Rh = 1200 : 1) наблюдалось вымывание родия около 4% и снижение выхода альдегидов с 59% в первой реакции до 16% во второй, однако далее активность катализатора стабилизировалась: в последующих реакциях вымывание родия не превышало 0.11% с сохранением выходов целевых продуктов на уровне 12-18% в четырех последовательных опытах. По аналогичному принципу в работе были получены молибденовые и палладиевые катализаторы, испытанные в реакциях эпоксидирования, гидрирования и кросс-сочетания Сузуки, где они также проявили достаточно высокую стабильность.

Азотсодержащие полимерные материалы могут быть использованы и для стабилизации наночастиц: так, в работе [143] получены родиевые катализаторы на основе пористых ароматических каркасов (PAF), где родиевый комплекс восстанавливали боргидридом натрия непосредственно в процессе нанесения. По данной процедуре были получены два катализатора на основе модифицированного аминогруппами и немодифицированного пористого ароматического каркаса (Рисунок 24).

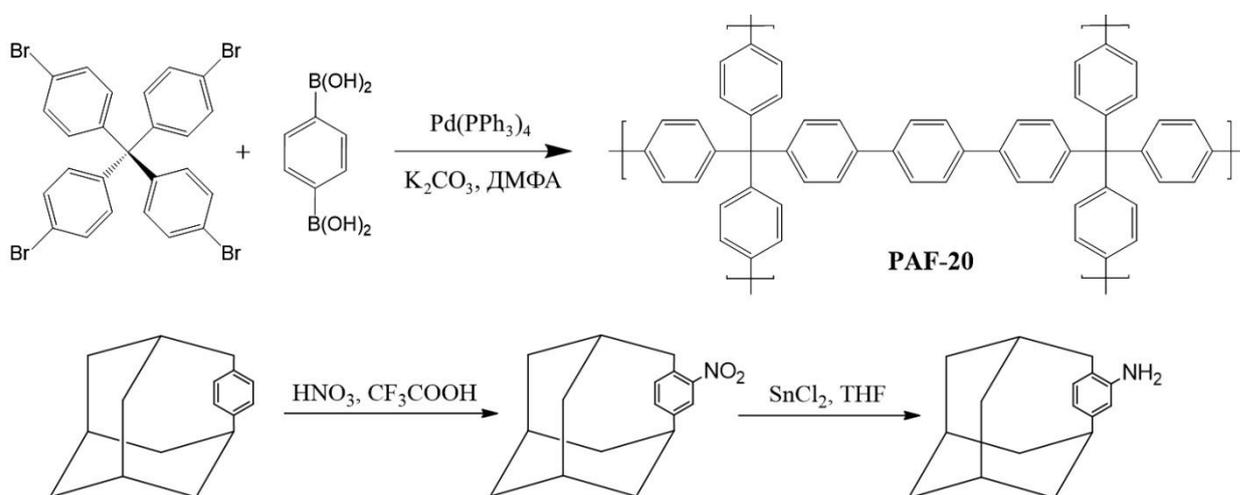


Рисунок 24. Схема синтеза пористых ароматических каркасов.

Методом просвечивающей электронной микроскопии обнаружено, что наличие аминогрупп в структуре каркаса способствует более равномерному распределению наночастиц родия в материале. Оба катализатора были активны в гидроформилировании ряда ненасыщенных субстратов (различных линейных терминальных олефинов и стирола) и показали высокую стабильность в гидроформилировании октена-1 (давление синтез-газа 3 МПа, 80°C, 6 ч, субстрат : родий = 2500 : 1) с сохранением выходов на уровне 50-60% в пяти последовательных реакциях. При этом заметной разницы как в стабильности, так и в активности между двумя катализаторами не наблюдалось, за исключением реакции гидроформилирования стирола: в ней использование азотсодержащего катализатора приводило к более высоким выходам альдегидов.

Наночастицы родия были иммобилизованы на графитоподобный нитрид углерода ($\text{g-C}_3\text{N}_4$), содержащий атомы азота пиридинового типа [144–146]. Полученный катализатор проявлял высокую активность в гидроформилировании стирола ($\text{TOF} = 7100 \text{ ч}^{-1}$ при давлении синтез-газа 6 МПа и температуре 100°C с близкими скоростями образования *n*- и *изо*-альдегида), которая дополнительно возрастала при промотировании $\text{g-C}_3\text{N}_4$ бором (до 12000 ч^{-1} в тех же условиях) [144]. В качестве возможных причин увеличения активности авторы называют как взаимодействие бора с родием, приводящее к более равномерному распределению частиц металла в материале, так и связывание стирола электронноакцепторными борсодержащими фрагментами. Катализатор, допированный бором, успешно использовали в семи последовательных реакциях гидроформилирования стирола: выход альдегидов оставался на уровне 100%, что, однако, не позволяет исключить частичного вымывания родия или деактивации катализатора. Вскоре той же группой была получена серия аналогичных катализаторов, допированных серой [145]. В тех же условиях, значение TOF в гидроформилировании стирола достигало 9000 ч^{-1} при схожей

региоселективности и сохранении 100%-ного выхода в пяти последовательных реакциях. Также катализатор с 3% серы по массе испытывали в гидроформилировании интернальных и терминальных алифатических олефинов, в которых он демонстрировал сравнимую активность (TOF 6400 – 8000 ч⁻¹). В дальнейшем [146] было обнаружено, что катализатор с наночастицами родия, нанесенными на непромотированный g-C₃N₄, при повышении температуры до 170°C активен также в гидрировании альдегидов до спиртов, что позволяет использовать его в тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования. Работа по этой теме будет рассмотрена в разделе 2.3.1.

Недавно [147] g-C₃N₄ был использован в качестве основы для создания родиевых катализаторов другого типа. Для получения одного из них g-C₃N₄ обрабатывали раствором комплекса Rh³⁺, а в случае второго Rh³⁺ вводили на стадии синтеза g-C₃N₄. Данные РФЭС подтвердили, что в обоих катализаторах основная часть атомов родия находилась в степени окисления +3, на микрофотографиях ПЭМ наночастиц обнаружено не было. Для катализатора, полученного методом нанесения, эти анализы также проводили после четырех последовательных реакций гидроформилирования стирола (70°C, давление синтез-газа 2 МПа, субстрат : Rh = 500 : 1, 20 ч), в которых сохранялся стабильный выход альдегидов на уровне 50-65%. РФЭС показала частичное восстановление родия до Rh⁰, но формирования наночастиц методом ПЭМ зафиксировано не было. Также катализатор характеризовался низкой степенью вымывания родия (менее 1% от первоначального содержания за реакцию). Таким образом, несмотря на изменение степени окисления, родий оставался равномерно закреплен в структуре катализатора в виде единичных атомов. Активность второго катализатора оказалась значительно ниже (выход альдегидов около 3% в тех же условиях), что, по-видимому, связано с меньшей доступностью родиевых центров. Следует отметить сравнительно высокую селективность по *n*-альдегиду при использовании обоих катализаторов: соотношение *n*:*изо* составляло 1.2–1.6, хотя для гидроформилирования стирола без объемных фосфиновых лигандов более характерно преобладание разветвленного продукта [148].

В полученных в работе [149] кобальтово-железных катализаторах также присутствуют фрагменты графитоподобного нитрида углерода. В данном случае катализатор получали по схеме, изображенной на Рисунке 25: соли кобальта и железа смешивали с меламином и активированным углем, после чего проводили пиролиз и карбонизацию.

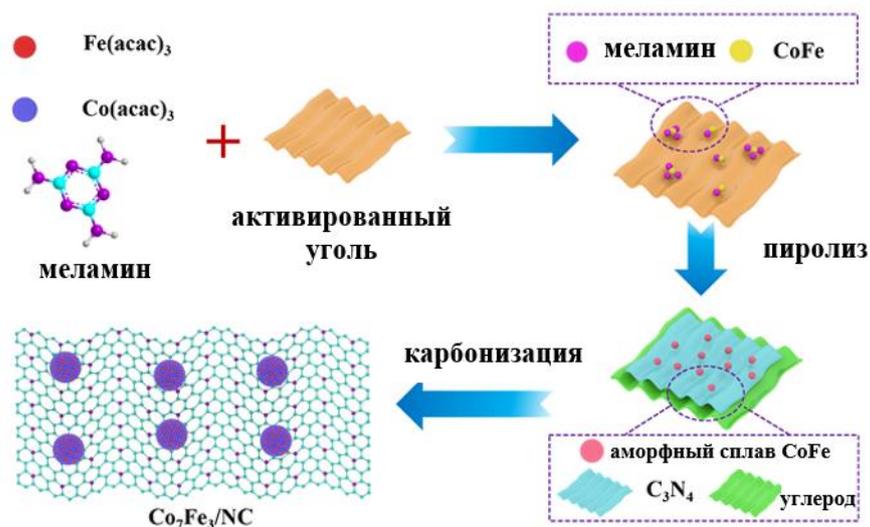


Рисунок 25. Схема синтеза кобальтово-железных катализаторов на основе меламина и активированного угля.

В итоге образовывался катализатор на основе допированного азотом углерода с биметаллическими кобальтово-железными частицами со средним размером от 8 до 42 нм в зависимости от температуры карбонизации. Наиболее высокий выход альдегида в реакции гидроформилирования диизобутилена (130°C , 4 МПа, 12 ч, субстрат : $\text{Co} = 70 : 1$) – 74% – наблюдался при использовании катализатора с температурой карбонизации 800°C (температуру варьировали в интервале $600 - 1000^\circ\text{C}$). Катализатор сохранял активность в трех последовательных использованиях. Было показано, что все компоненты катализатора влияют на его продуктивность: так, катализаторы, приготовленные без добавления железа или меламина, характеризовались в 1.5 раза меньшими выходами альдегидов, а катализатор без добавления кобальта был вовсе неактивен в гидроформилировании.

Тем не менее, пример активного в гидроформилировании твердого азотсодержащего катализатора с железом в качестве единственного металла тоже описан в научной литературе [150]. Его получали сжиганием смеси нитрата железа (III) и мочевины при 500°C . Показано, что в образующемся материале помимо оксида железа (III) присутствуют нитридные фрагменты. При температуре 95°C и давлении синтез-газа 5 МПа за 6 часов удавалось получить 45% альдегидов C_9 из октена-1 с преобладанием линейного нонаняля (75%). Этот выход соответствует значению TOF около 11 ч^{-1} , что является хорошим результатом для гидроформилирования в отсутствие родия и кобальта. Так, полученный в работе [151] катализатор, где анионные карбонильные кластеры железа были закреплены на сополимере ДВБ и стирола, модифицированном группами $-\text{NR}_3^+$, был на два порядка менее активен в сопоставимых условиях. Следует добавить, что аналогичный осмиевый катализатор, описанный в той же работе, проявил еще более низкую активность.

Серия высокоэффективных рутениевых катализаторов на основе активированного угля была получена авторами работы [152]. На активированный уголь наносили алгинат аммония (производное олигосахарида алгина), после чего обрабатывали подложку раствором трихлорида рутения и проводили пиролиз при 800°C. В полученных катализаторах содержалось около 1% азота и от 0.0125 до 0.4% рутения по массе. Исследования методами ПЭМ и РФЭС показали, что рутений содержался в катализаторах в различных формах: он присутствовал в виде встроенных в структуру единичных атомов, малых (2-8 атомов) и больших (8-33 атомов) рутениевых кластеров и наночастиц. Реакции проводили при температуре 150°C и давлении синтез-газа 4 МПа в течение 24 часов. Для катализатора с наименьшей загрузкой рутения, который содержал наибольшую долю единичных атомов, было получено значение TOF гидроформилирования гексена-1 208 ч⁻¹, что является большой величиной для гетерогенных рутениевых катализаторов. Оно несколько превышало значение, полученное в тех же условиях для раствора комплекса Ru₃(CO)₁₂ и было в два раза больше значения, полученного при использовании катализатора, синтезированного по аналогичной процедуре, но без аммонийных катионов. Нужно отметить также высокую региоселективность реакции в изученных условиях (*n:изо* = 3 – 5). Катализатор устойчиво работал в трех последовательных реакциях, при четвертом использовании активность снижалась. Основываясь на данных физико-химических методов анализа и каталитических опытов для катализаторов с различным содержанием рутения, авторы разработали математическую модель, позволяющую вычислять показатели активности для различных форм рутения. Согласно этим расчетам, активность единичных атомов характеризуется значениями TOF около 12000 ч⁻¹, очень высоким даже для родиевых катализаторов.

Классические составляющие промышленных гетерогенных катализаторов – неорганические оксидные материалы, такие как цеолиты, SiO₂, индивидуальные и смешанные оксиды металлов – характеризуются прочной структурой, стабильной при достаточно жестких условиях, поэтому их использование для создания новых катализаторов гидроформилирования также является перспективным. В работе [153] описано получение серии кобальтовых катализаторов путем пропитки различных оксидов растворами ацетата кобальта в присутствии азотсодержащих лигандов, далее материалы подвергали пиролизу. Авторы получили около 50 различных катализаторов. В качестве носителей были использованы оксиды кремния, церия, титана, а также активированный уголь, в качестве лигандов – фенантролин, аминокислоты, биополимер хитозан и некоторые другие. Активность катализаторов в 18-часовой реакции гидроформилирования неогексена сравнивали при 100°C и давлении синтез-газа 4 МПа. Активность зависела как от лиганда,

так и от подложки. Так, для катализатора Co/хитозан-SiO₂ выход альдегидов был близок к полученному в гомогенных условиях с использованием октакарбонила дикообальта, а катализатор Co/хитозан-CeO₂ обеспечивает втрое меньший выход целевых продуктов. Аналогичный эффект наблюдается при замене хитозана на фенантролин при использовании одной и той же подложки (SiO₂). Данные атомно-абсорбционной спектроскопии показали достаточно существенное вымывание кобальта в жидкую фазу, при этом сравнение вымывания для различных катализаторов позволяет сделать вывод о его корреляции с активностью каталитических систем. Тем не менее, в некоторых парах сравниваемых катализаторов при примерно одинаковом вымывании активность различается, что дает авторам возможность предположить по крайней мере частичное протекание гидроформилирования на иммобилизованных каталитических центрах.

Снижение вымывания активного металла возможно при ковалентном закреплении азотсодержащего фрагмента на неорганической подложке. В работах [154–157] использовались различные формы кристаллического оксида кремния, а также аморфный SiO₂, поверхность которых модифицировали соединениями типа (RO)₃Si-R'-NH₂ или их производными, после чего на полученные материалы наносили родий из растворов его карбонильных комплексов. В первой из этих работ [157] таким образом был получен катализатор из мезопористого MCM-41. Его модификация (EtO)₃Si(CH₂)₃NH₂ привела к снижению удельной площади поверхности более чем в два раза, с 1651 до 726 м²/г, однако позволила получить катализатор со стабильной активностью в трех последовательных реакциях гидроформилирования циклогексена (2.7 МПа, 100°C, 20 ч). Выходы альдегида за 20 часов реакции (65-77%) были сравнимы с полученным при использовании гомогенной системы с комплексом Rh₄(CO)₁₂ (87%). С поверхности катализатора, полученного нанесением родия на немодифицированный MCM-41, родий почти полностью вымывался в ходе первой реакции. Интересно, что в случае ковалентной модификации MCM-41 фосфиновым лигандом также наблюдались более существенные потери родия после первого использования, чем для аминсодержащего катализатора. Это может быть связано с окислением трехвалентного фосфора. В дальнейшем была показана активность аминсодержащего катализатора в гидроформилировании гексена-1 [156] с образованием линейных и разветвленных альдегидов C₇ в приблизительно равных количествах (при выходе альдегидов 12-55%), также наблюдалась интенсивная изомеризация гексена-1. При нанесении вместо Rh₄(CO)₁₂ фосфинсодержащего комплекса Уилкинсона удалось получить более активный катализатор гидроформилирования.

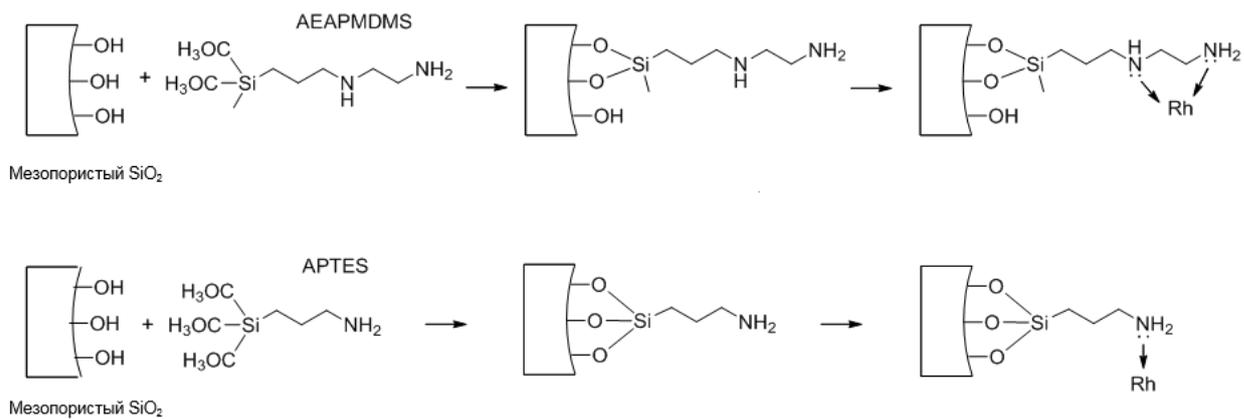


Рисунок 26. Синтез родиевых катализаторов на основе силикатных материалов.

Авторами работы [154] была получена серия аминсодержащих катализаторов на основе MCM-41, SBA-15 и аморфного диоксида кремния, характеризующихся различными удельными площадями поверхности и средними размерами пор. На поверхности материалов закрепляли моно- и диамины (Рисунок 26), после чего наносили родий из раствора $Rh_4(CO)_{12}$. Все полученные катализаторы были активны в гидроформилировании октена-1 при давлении синтез-газа 2 МПа и температуре 140°C в присутствии трифенилфосфина. Основными продуктами были альдегиды, также наблюдалось образование небольшого (<1%) количества спиртов и до 3% высококипящих продуктов. Катализаторы с хелатирующими диаминогруппами были несколько более активны по сравнению с моноаминными аналогами, также отмечается более высокая активность катализаторов на основе мезопористого SBA-15 по сравнению с катализаторами, полученными из других материалов. Тем не менее, различия в активности были невелики: выходы альдегидов во всех случаях укладывались в интервал 34-48%. К сожалению, в публикации не приведены сведения ни о работе катализаторов без добавления фосфина, ни об их многократном использовании, поэтому в данном случае нельзя однозначно утверждать, что активность не обусловлена исключительно комплексами родия, вымываемыми в жидкую фазу. В работе [155] катализатор аналогичного строения (на основе аморфного SiO_2) успешно применили в реакции гидроформилирования формальдегида с образованием глиоксаля (давление синтез-газа 12 МПа, температура 95°C), однако его также испытывали только однократно и в присутствии трифенилфосфина. В работе обсуждаются различия в состоянии родия в данном катализаторе и в схожих катализаторах с такой же массовой долей активного металла, не содержащих азота, однако методы нанесения родия для них достаточно сильно различались, в связи с чем сложно определить причины конкретных различий. Данные РФЭС демонстрируют связывание

родия с азотом и частичное восстановление родиевых комплексов до Rh^0 после каталитической реакции.

Ковалентным закреплением ионной жидкости на поверхности дендритного волокнистого нано-диоксида кремния (dendritic fibrous nanosilica) (Рисунок 27) была получена основа для рутениевого катализатора гидроформилирования с использованием смеси CO_2 и водорода в качестве источника синтез-газа [45]. В этом случае проходила обратная реакция водяного газа:

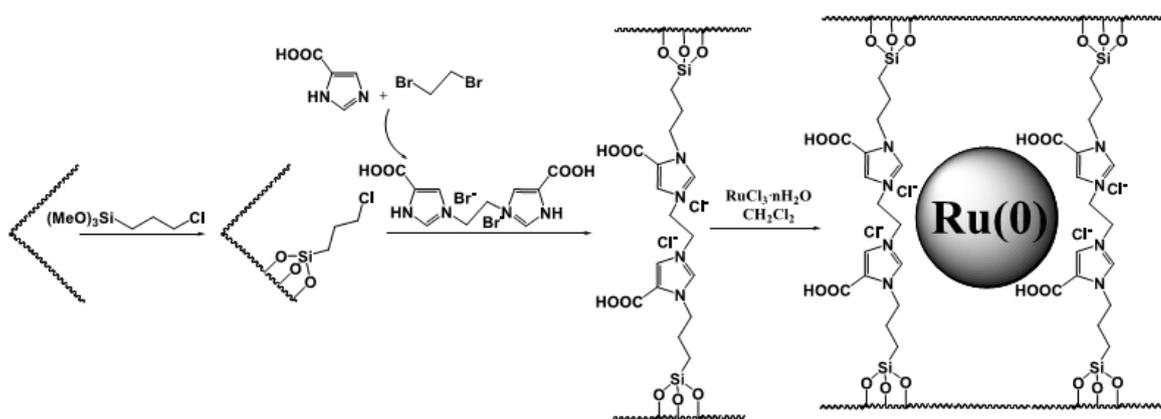


Рисунок 27. Схема синтеза рутениевого катализатора на основе волокнистого нано- SiO_2 .

При давлении газовой смеси $CO_2:H_2 = 5:1$ 3 МПа и $90^\circ C$ за 10 часов удавалось получить выходы до 96% из олефинов различного строения, он также был активен в 10 повторных использованиях (с сохранением выхода $>90\%$). На микрофотографиях ПЭМ обнаружены достаточно большие наночастицы рутения (25-30 нм). В работе не содержится сведений о массовом содержании рутения в катализаторе, также представленные данные РФЭС не позволяют сделать заключения о том, являются ли наночастицы единственной формой рутения в материале.

В работе [158] рутениевые катализаторы получали путем пропитки оксидов титана и кремния смесью $RuCl_3$ и аминсодержащего силсеквиоксанового лиганда **59** (Рисунок 28) и дальнейшего кальцинирования при $550^\circ C$. Показано, что в гидроформилировании октена-1 оба катализатора характеризуются более высокой активностью, чем их аналоги, полученные по той же процедуре без добавления силсеквиоксанового лиганда. Наличие аминогруппы в лиганде, по-видимому, для данных систем имеет положительный эффект: при использовании в синтезе катализаторов силсеквиоксанового лиганда без фрагмента $-Me_2Si(CH_2)_3NH_2$ выходы альдегидов также оказывались несколько ниже. Показана возможность использования азотсодержащего катализатора на основе SiO_2 в двух

последовательных реакциях без потери активности. Следует отметить, что, поскольку рутениевые катализаторы в принципе характеризуются более низкой активностью по сравнению с родиевыми и кобальтовыми, полученные в работе значения TOF порядка 1 ч^{-1} (4.5 МПа, 130°C) можно считать удовлетворительными. Также катализаторы характеризуются высокими значениями региоселективности (до 95% линейного альдегида).

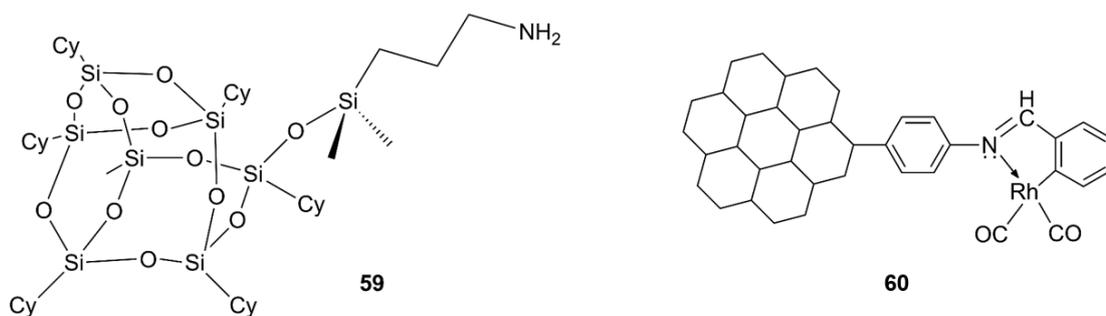


Рисунок 28. Структура лиганда **59** и катализатора **60**.

Возможен и другой вариант введения функциональных групп в структуру неорганического материала, реализованный, в частности, в работах [159,160]. Если в ранее упомянутых исследованиях для приготовления катализаторов брали готовые оксиды кремния и других элементов, то авторы [159] синтезировали катализатор из тетраметоксисилана с добавлением соединения $\text{Me}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3\text{Cl}^-$ в присутствии трихлорида родия. В результате родий закреплялся на поверхности нового материала в виде аниона RhCl_4^- , связанного с встроенным в силикатную структуру четвертичным аммониевым катионом за счет электростатических взаимодействий. Второй катализатор получали путем добавления комплекса $[\text{N-метил-N,N,N-триоктиламммоний}]^+\text{RhCl}_4^-$ к тетраметоксисилану на стадии синтеза силикатного материала – таким образом, комплекс оказывался инкапсулирован в силикатной матрице, не имея с ней ковалентных химических связей. Оба катализатора были активны в гидроформилировании различных субстратов при температурах 85-135°C и давлениях 4 – 5.5 МПа (субстрат : Rh = 610 :1, выходы до 95% за 6.5 часов). Интересно, что комплекс $[\text{N-метил-N,N,N-триоктиламммоний}]^+\text{RhCl}_4^-$ в гомогенных условиях не проявлял активности в гидроформилировании. Твердые катализаторы испытывали в гидроформилировании однократно, но возможность повторного использования была показана на примере других реакций, гидрирования и диспропорционирования. Следует, однако, отметить, что в реакциях без участия CO степень вымывания родия может оказаться существенно меньше, чем в гидроформилировании.

Авторы работы [160] воспользовались схожим приемом для введения ароматических колец в силикатный материал: перед проведением гидротермального синтеза к тетраэтоксисилану добавляли фенилтриэтоксисилан. В данном исследовании были получены мезопористые материалы, содержащие упорядоченную 2D-гексагональную мезофазу, что было показано методами РСА и ПЭМ. Далее ароматические кольца подвергали нитрованию, нитрогруппы восстанавливали до аминогрупп и проводили реакцию с бензальдегидом, в результате чего на поверхности материала образовывались фрагменты оснований Шиффа. Родий на полученный материал наносили из раствора трихлорида под давлением синтез-газа, при этом основываясь на данных ИК-спектроскопии авторы утверждают, что родий связывался непосредственно с бензольным кольцом (60, Рисунок 28). Полученный катализатор оказался достаточно стабильным: в реакции гидроформилирования гексена-1 при давлении синтез-газа 5 МПа и 70°C в течение 8 часов (субстрат : Rh = 400 : 1) выход альдегидов C₇ оставался на уровне 70% в пяти последовательных реакциях. Эксперимент с «горячим фильтрованием» подтвердил гетерогенную природу катализатора гидроформилирования, элементарным анализом также не было зафиксировано вымывания родия в реакционную среду.

На основе тетралкоксисиланов возможно и получение гибридных материалов. Такой материал был синтезирован и использован в качестве основы для родиевого катализатора гидроформилирования в работе [161]. Тетраэтоксисилан взаимодействовал с преполимером, полученным из формальдегида и мочевины (Рисунок 29). Гибридный материал характеризовался достаточно высокой площадью поверхности (306 м²/г) и массовым содержанием азота 3.5 %.

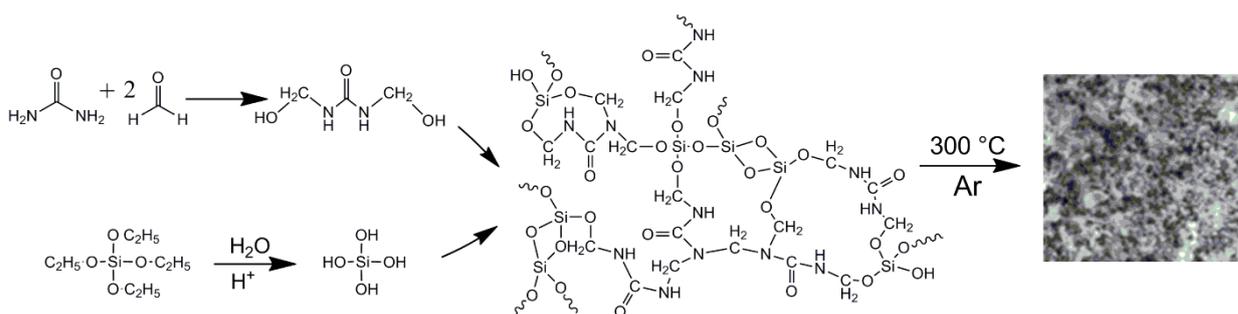


Рисунок 29. Схема синтеза гибридного материала из тетраэтоксисилана, формальдегида и мочевины.

Пропитка родием производилась из раствора трихлорида при повышенной температуре и давлении СО 3 МПа. Для сравнения по аналогичной процедуре был получен катализатор из аморфного SiO₂. В реакции гидроформилирования октена-1 (субстрат : Rh = 650 : 1) при давлении синтез-газа 5 МПа и температуре 120°C катализаторы проявили

сопоставимые активности (за 5 часов выходы альдегидов 95 и 80% для катализаторов из гибридного материала и SiO₂, соответственно), однако если азотсодержащий катализатор сохранял выходы более 80% в десяти последовательных реакциях, то катализатор на основе диоксида кремния существенно терял активность уже после третьего использования. Более низкая степень вымывания родия из гибридного катализатора (около 7% от первоначального содержания после 10 реакций против 96% для Rh/SiO₂ после трех) подтверждается также данными элементного анализа, что может указывать на достаточно прочную связь родия с азотсодержащими фрагментами.

Наконец, стоит упомянуть, что азотсодержащие фрагменты могут входить в состав металлоорганических каркасов (MOF). Авторами [162] обнаружено, что добавление таких каркасов (Рисунок 30) к раствору Co₂(CO)₈ значительно увеличивает региоселективность каталитической системы в гидроформилировании гексена-1 по разветвленному альдегиду. Основываясь как на экспериментальных данных, так и на результатах расчетов, авторы пришли к выводу, что увеличение региоселективности связано не с электронными эффектами, а с локальным изменением концентрации реагентов в микропорах MOF. Было показано, что MOF поглощает основную часть кобальта из раствора в процессе реакции, поэтому может быть выделен и использован повторно, что, однако, сопровождается существенным снижением активности. Следует отметить, что наиболее значительные изменения в региоселективности фиксировались именно при отдельном добавлении MOF и Co₂(CO)₈ в реакционную среду, а в случае предварительного нанесения комплекса кобальта на каркас эффект был гораздо менее выражен. По-видимому, в микропоры попадает мономерный комплекс HCo(CO)₄, образующийся из растворенного Co₂(CO)₈ в ходе реакции.

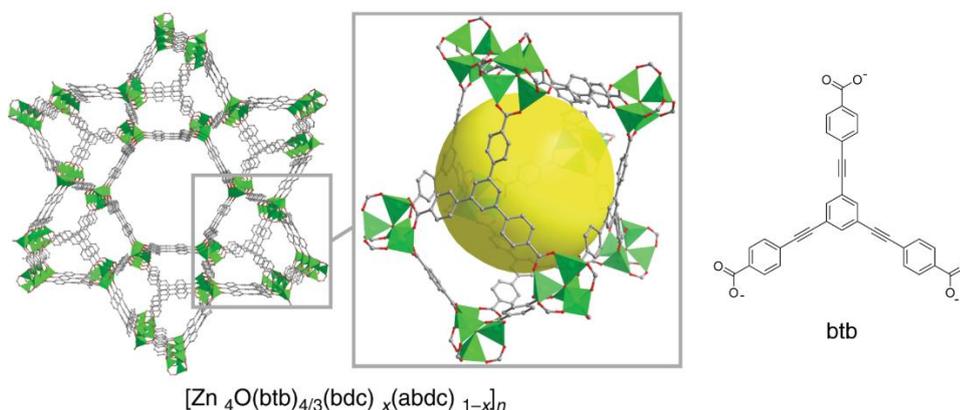


Рисунок 30. Схема металлоорганического каркаса с азотсодержащими линкерами. bdc = терефталат; abdc = 2-амино-терефталат, атомы N и H на схеме опущены.

2.3. Азотсодержащие каталитические системы в тандемных реакциях на основе гидроформилирования

2.3.1. Восстановительное гидроформилирование

Восстановительное гидроформилирование, или тандемное гидроформилирование-гидрирование, привлекает внимание исследователей тем, что позволяет в одну стадию получать из олефинов первичные спирты, которые в большинстве случаев и являются конечным продуктом использующих гидроформилирование промышленных процессов. Чаще всего гидрирование альдегидов проводится как отдельная стадия, причем требующая предварительной очистки альдегида от следов СО и фосфина, использованных при его синтезе, т.к. эти соединения отравляют катализаторы гидрирования [163]. В целях снижения капитальных затрат, в 1966 году компанией «Shell» был разработан тандемный процесс гидроформилирования/гидрирования (Рисунок 31) с использованием кобальтовых комплексов с соединениями трехвалентного фосфора, способных превращать алкены в первичные спирты в атмосфере СО/Н₂ [3], нашедший применение в промышленности. Однако этот процесс требует достаточно жестких условий (160–200°С, 5.0–10.0 МПа). Продолжается поиск более эффективных способов проведения восстановительного гидроформилирования.

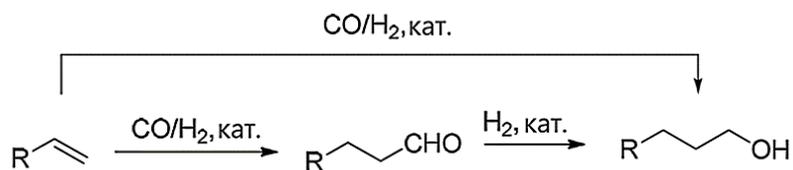


Рисунок 31. Получение первичных спиртов из олефинов методом тандемного гидроформилирования-гидрирования и в двухстадийном процессе.

Наиболее активные в оксо-синтезе родийсодержащие системы менее склонны катализировать гидрирование альдегидов по сравнению с системами на основе кобальта в условиях гидроформилирования [164]. Среди фосфиновых лигандов, вторая стадия тандемного процесса достаточно эффективно промотируется алкилфосфинами, более донорными по сравнению с арилфосфинами [165]. Алкилфосфины еще менее устойчивы к окислению, чем арилфосфины, поэтому успешное применение в этом процессе других донорных лигандов – третичных аминов – представляется особенно интересным. Ряд исследований был посвящен изучению и разработке как гомогенных, так и гетерогенных каталитических систем с третичными аминами в качестве лигандов для получения спиртов.

2.3.1.1. Гомогенные системы

Одно из первых систематических исследований родиевых каталитических систем с использованием азотсодержащих лигандов было опубликовано в 1972 году группой немецких ученых [166]. В качестве каталитического прекурсора использовали оксид родия (III). Среди выбранных в качестве лигандов аминов (триэтил- и трипропиламин, N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин, пиридин и N-этилпиперидин) наилучшую активность в tandemном гидроформилировании-гидрировании модельного субстрата октена-1 показала система, содержащая N-метилпирролидин. При температуре 125°C и давлении 18 МПа выход спиртов составил 81% (субстрат : Rh = 1250:1, время реакции 2 часа). Установлено, что зависимость выхода спиртов от концентрации амина проходит через максимум, лежащий в области весьма высоких мольных соотношений лиганд : родий (около 2500:1).

Следующее важное исследование систем Rh/N в реакции гидроформилирования-гидрирования было опубликовано в 1974 году [167]. В качестве прекурсора в большинстве реакций использовался трихлорид родия. Среди гомогенных каталитических систем, наиболее высокой селективностью из изученных в данной работе характеризуются системы с N,N'-диметилбензиламин (DMBA), триэтиламином и N-метилпирролидином, которые имеют значения $r_{KВ}$ в интервале 3-7. Для DMBA при 80% конверсии гексена-1 в кислородсодержащие соединения селективность по спиртам составила 29%. Реакция проводилась в сравнительно мягких условиях (100°C, 7.0 МПа). Методом ИК-спектроскопии *in situ* было установлено наличие анионного карбонильного комплекса $[Rh_{12}(CO)_{30}]^{2-}$ в каталитических системах $Rh_2(CO)_4Cl_2$ /триэтиламин и $Rh_2(CO)_4Cl_2$ /DMBA, тогда как без третичного амина образования таких комплексов не наблюдалось. Это позволило авторам предположить, что родиевые комплексы находятся в равновесии, описываемом схемой, изображенной на Рисунке 32, где комплекс **61c**, в соответствии с классическими представлениями, катализирует стадию гидроформилирования, а комплекс **61b** обеспечивает гидрирование образовавшихся альдегидов.

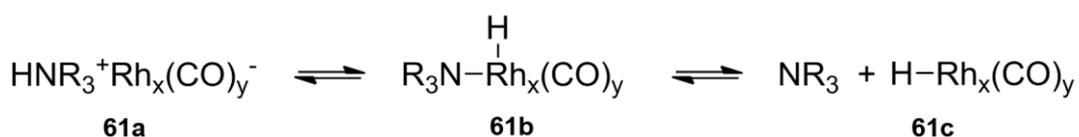


Рисунок 32. Предполагаемое строение родиевых комплексов в условиях реакции tandemного гидроформилирования-гидрирования в системах Rh/NR₃.

Основываясь на результатах эксперимента с комплексом $(Et_4N)_2[Rh_{12}(CO)_{30}]$, в котором гидрирования альдегидов не наблюдалось, авторы сделали вывод, что анионный

комплекс родия **61a** не катализирует образование спиртов. В данной работе также изучалось тандемное гидроформилирование-гидрирование на гетерогенном катализаторе PolyDMBA, который демонстрировал высокую активность и селективность по спиртам. На основании низких значений вымывания родия в раствор, которое соответствует образованию комплекса **61c**, авторы пришли к заключению, что комплекс **61b**, который в случае гетерогенного катализатора оказывается иммобилизован на поверхности носителя, участвует и в стадии гидроформилирования.

В последнее десятилетие интерес к гомогенным каталитическим системам данного типа возобновился. В 2012 году авторы работы [168] более подробно изучили каталитические системы с третичными диаминными лигандами в тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования стирола (стирол : Rh = 20 : 1). В качестве родиевого прекурсора использовался димер $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$. В оптимизированных условиях, при температуре 60°C и давлении 2.76 МПа в ТГФ, выход спиртов при использовании системы димерного комплекса родия $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ и диаминного лиганда $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NMe}_2$ (Rh:амин (мольн.) = 1:4) достигал 82%, а соотношение *n*:*изо* составило 1:9.6, время реакции 21 час. Соответствующие смеси спиртов были получены с высокими выходами из ряда других ароматических субстратов.

В работах [169,170] каталитическая система родий-третичный амин была использована для синтеза трициклодекандиола путем тандемного гидроформилирования-гидрирования дициклопентадиена (Рисунок 33). Данный диол может служить сырьём для получения соответствующего акрилата, являющегося перспективным мономером для синтеза полимерных соединений.

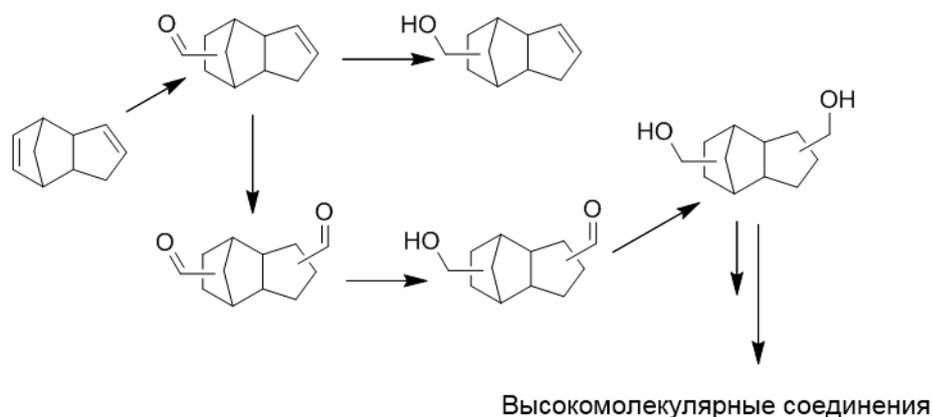


Рисунок 33. Схема тандемного гидроформилирования-гидрирования дициклопентадиена.

В реакции были испытаны каталитические системы, содержащие различные родиевые прекурсоры ($[\text{Rh}(\text{октаноат})_2]_2$, $\text{Rh}(\text{асас})(\text{COD})$, $\text{Rh}(\text{асас})(\text{CO})_2$, $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$) в сочетании

с триэтиламино и *n*-бутилдиметиламино [169]. Было обнаружено, что наилучшая селективность по спиртам достигается при использовании прекурсора $[\text{Rh}(\text{октаноат})_2]_2$ и лиганда триэтиламина – за 4 ч при температуре 120°C, давлении 6.0 МПа ($\text{CO}:\text{H}_2=3:1$) и соотношении диен : Rh = 100 : 1 выход диола составил 51%. В отсутствие растворителя при 7.0 МПа выход диола увеличился до 79%. При этом каталитическая система может быть использована повторно после экстракции водорастворимых продуктов реакции водой *ex-situ* и теряет активность только после третьего цикла, что объясняется значительным вымыванием родия в водную фазу. Авторы предлагают следующий механизм гидрирования альдегидов (Рисунок 34):

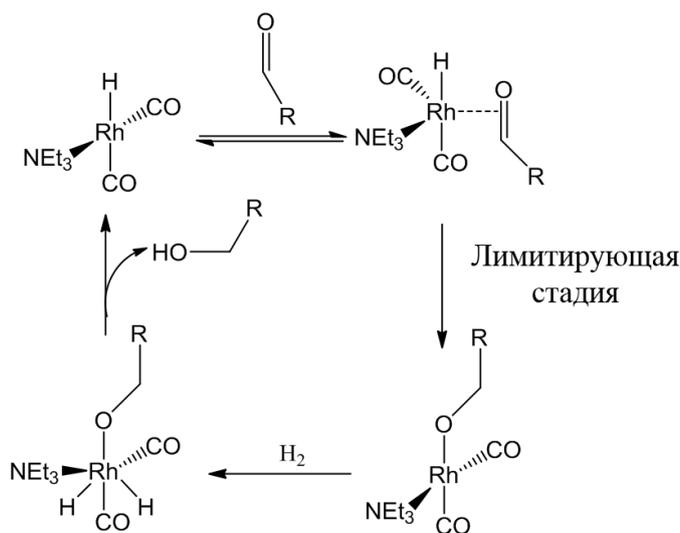


Рисунок 34. Предполагаемый механизм стадии гидрирования альдегидов под давлением синтез-газа в системах Rh/NR₃.

Триэтиламин и родий образуют активный гидрирующий комплекс, который способствует внедрению альдегида по связи Rh-H. Электронная плотность смещается от азота по σ -связи к активному центру. Авторы указывают на то, что в отличие от CO или PPh₃, триэтиламин в качестве лиганда не характеризуется обратным π -донированием, тем самым достигается более высокая электронная плотность на металлическом центре Rh-аминного комплекса. Они упоминают также, что в результате этого эффекта наблюдается более высокая скорость реакции гидроформилирования, так как внедрение олефина по связи родий-водород оказывается более предпочтительным, и скорость реакции увеличивается, однако в работе не содержится экспериментальных данных, позволяющих достаточно надежно подтвердить наличие описанной закономерности – для этого конверсии субстрата в опытах с аминами и без них были слишком высокими (> 90%).

Интересные результаты получены при сравнении влияния триэтиламина на активность в гидроформилировании гексена-1 хлоридов и карбониллов ряда переходных

металлов 8-9 групп [171]. Авторы установили, что присутствие в реакционной среде аминного лиганда для катализаторов на основе родия инициирует практически количественное гидрирование альдегидов до спиртов, тогда как для рутениевых соединений подобное влияние выражено значительно слабее, а для кобальтовых практически отсутствует. При этом смешанный карбонил $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$ проявляет себя идентично карбонилу родия – в присутствии триэтиламина альдегиды количественно превращаются в спирты. Региоселективность гидроформилирования в присутствии триэтиламина для всех металлов оказалась на уровне, характерном для соответствующих карбонильных комплексов без добавления аминов.

В опубликованной в 2021 году работе [172] подробно исследовалось влияние строения третичных аминов на активность их комплексов в гидроформилировании-гидрировании модельного субстрата октена-1. Согласно результатам исследования, наиболее высокими выходами спиртов характеризуются комплексы третичных аминов с рКа от 8.5 до 11.5 и коническим углом $135\text{-}155^\circ$. Методами ИК и ЯМР-спектроскопии было обнаружено присутствие в системе анионных комплексов состава $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$, $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}]^{2-}$, $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ и $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$. Предположительно, противоионом в этих комплексах является катион R_3NH^+ , образующийся из третичного амина, однако в связи с тем, что на селективность реакции влияет не только основность, но и конический угол лиганда, авторы работы придерживаются точки зрения, согласно которой функция азотистого основания не сводится к образованию данных катионов и стабилизации родий-содержащих анионов. В качестве активной в гидрировании частицы авторы рассматривают гидридный комплекс $\text{HRh}(\text{CO})_3(\text{NR}_3)$. Стоит отметить, что комплексы рутения, а также соль трехвалентного родия RhCl_3 , оказались значительно менее эффективными прекурсорами (выход спиртов $\leq 3\%$ за 8 часов реакции) по сравнению с комплексами родия (I) (до 81% в аналогичных условиях). Оптимизация условий позволила достичь значения ТОФ 93 ч^{-1} , являющегося достаточно высоким для тандемного гидроформилирования-гидрирования высших олефинов.

Группа французских ученых под руководством проф. Монфлиера выпустила серию работ, направленных на исследование реакции гидроформилирования-гидрирования сложных субстратов, в том числе непредельных соединений природного происхождения. В работе [173] они изучали влияние структуры третичного амина на активность родия в гидроформилировании-гидрировании диаллилового эфира изосорбида (Рисунок 35). Спирты образовывались в реакции только при использовании аминов с рКа в интервале от 7 до 11, при этом региоселективность реакции практически не зависела от строения лиганда (в работе использовали моно- и бидентатные амины). Наиболее высокого выхода целевого

диола удалось достичь при добавлении *N,N,N',N'*-тетраметил-1,4-бутандиамина (ТМВА), он составил 79% за 8 часов реакции при давлении синтез-газа 8 МПа и температуре 80°C (субстрат : Rh = 200 : 1). Отмечается, что после изомеризации положения двойной связи субстрата с образованием винилэфирного фрагмента гидроформилирование в изучаемых условиях не происходит.

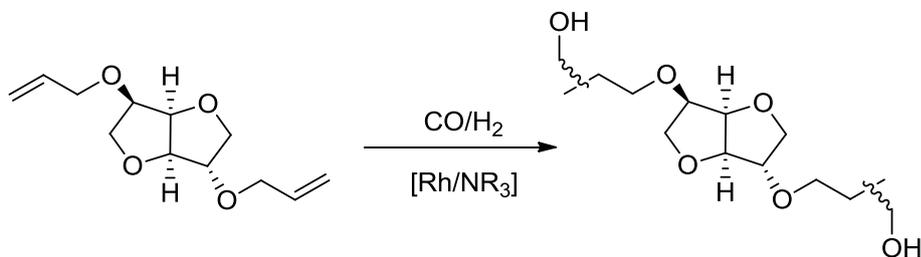


Рисунок 35. Тандемное гидроформилирование-гидрирование диаллилового эфира изосорбида.

Также область применения каталитических систем Rh/третичный амин была расширена в работе [174], где изучалась реакция гидроформилирования-гидрирования триолеина. Наилучшие результаты в восстановительном гидроформилировании триглицерида были достигнуты при использовании $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (триолеин : Rh = 67 : 1) и триэтиламина в качестве лиганда при давлении 10.0 МПа, ($\text{CO}:\text{H}_2=1:2$) и температуре 140°C: в данных условиях за 6 часов удалось достичь 93%-го выхода соответствующих спиртов, при этом непрогидрированных альдегидных групп в конечном продукте не осталось. Система с рутенийсодержащим прекурсором $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ была малоактивна в гидрировании альдегидных групп (88% альдегидов и 8% спиртов). Каталитическая система $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2/\text{Et}_3\text{N}$ также была успешно применена для тандемного гидроформилирования-гидрирования товарных растительных масел с мононенасыщенными углеводородными цепями (оливкового и подсолнечного). В ходе дальнейших работ [175], из подсолнечного масла, функционализированного гидроксиметильными группами в таком процессе, был получен полиуретан. В работе была установлена интересная особенность каталитической системы Rh/ NEt_3 : при охлаждении реактора до комнатной температуры в момент неполной конверсии двойных связей (начальные условия: $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac}):\text{NEt}_3 = 1:600$, 80°C, 8 МПа, 3 часа) с продолжением перемешивания, процессы гидроформилирования и гидрирования двойных связей останавливаются, тогда как гидрирование образовавшихся карбонильных групп продолжается вплоть до их полной конверсии (20 часов с момента изменения температурного режима). Таким образом, показана возможность контроля состава продуктов реакции, что в случае получения полимеров на основе жиров позволяет

регулировать свойства конечных материалов. Авторам работы удалось получить полиуретан, в котором сохранилось около 20% двойных связей исходных жирных кислот, что открывает возможности для дальнейшей модификации полимера. В дальнейшем было найдено еще одно интересное применение продукту тандемного гидроформилирования-гидрирования подсолнечного масла [176]: он был использован как макроинициатор полимеризации ϵ -капролактона. Полученный таким образом полимерный материал был использован для покрытия частиц гидрофосфата аммония – популярного удобрения – с целью увеличить продолжительность выделения фосфата для пролонгации действия удобрения. Желаемый эффект действительно был достигнут.

Другой полиуретан был получен из непредельных сложных эфиров, содержащихся в масле жожоба [177]. Их также функционализировали метилгидроксильными группами посредством тандемного гидроформилирования-гидрирования в присутствии системы Rh/NEt₃. Интересной особенностью данной работы было то, что при помощи хроматографического разделения реакционной смеси каталитическую систему удалось использовать в десяти последовательных реакциях. Выход спиртовых групп несколько снижался (с 31% в первой четырехчасовой реакции до 18% в десятой), но все равно оставался на сравнительно высоком уровне. Разделение было основано на разнице в полярности жидких продуктов и родиевого комплекса: предполагается, что после реакции последний находится в ионной форме (**61a**, Рисунок 32), поэтому при элюировании толуолом он задерживается силикагелевой колонкой, а при изменении элюента на ацетон может быть вымыт и помещен обратно в реактор. Успешное многократное использование данной каталитической системы, а также разница в окраске полученных растворов, подтверждает упомянутое предположение.

Интересную задачу группа поставила себе в работе [178], где в качестве субстрата использовался эфир рицинолевой кислоты. Кроме классической для гидроформилирования побочной реакции – гидрирования C=C связи – в системе протекали также образование кетона в результате изомеризации положения двойной связи и внутримолекулярная ацетализация (Рисунок 36). Большого выхода целевого диола (80%) в системе Rh/NEt₃ удалось достичь только при использовании двухступенчатого нагревания – сначала реакцию проводили 48 часов при 80°C, а потом 32 часа при 100°C (давление синтез-газа 8 МПа), причем если соотношение субстрат : Rh составляло 250:1, то триэтиламин добавляли в тысячекратном избытке относительно родия (таким образом, его было в четыре раза больше, чем субстрата). В тех же условиях было успешно проведено тандемное гидроформилирование-гидрирование касторового масла (выход спиртовых групп 76%).

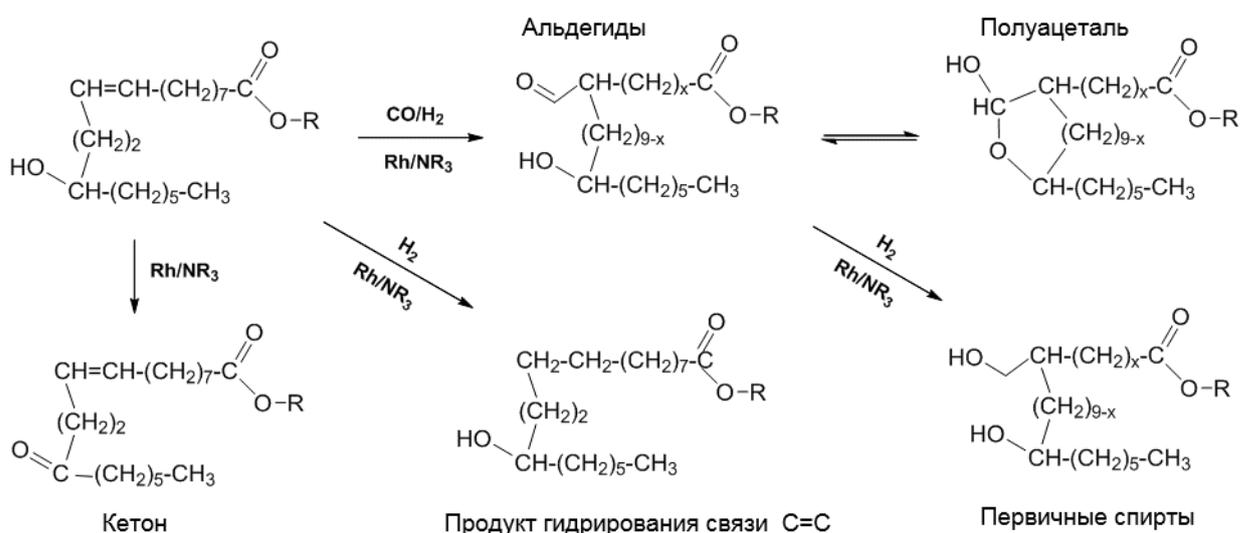


Рисунок 36. Процессы, наблюдаемые в ходе тандемного гидроформилирования-гидрирования эфира рицинолевой кислоты.

Добавление комплексов рутения к родиево-фосфиновым каталитическим системам является одним из наиболее успешных подходов к обеспечению их активности в гидрировании альдегидов [164,179], поскольку некоторые из соединений этого металла характеризуются высокой активностью в гидрировании. При этом, как упоминалось ранее, комплексы рутения способны катализировать и гидроформилирование. В работах [180,181] рассмотрены монометаллические рутениевые системы для тандемного гидроформилирования-гидрирования, содержащие N-лиганды.

Ряд бипиридиновых лигандов (Рисунок 37) в сочетании с рутениевым прекурсором (RuO_2 или $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) были использованы в региоселективном гидроформилировании-гидрировании пропилена и октена-1 в среде Bu_4PBr (180°C , 8.5 МПа (CO/H_2 1:2), субстрат : Ru = 33 – 67, 4 часа) [180]. Наилучшие результаты получены при применении системы RuO_2 -2,2'/бипиридин для октена-1 (выход спиртов 79%, *n*:*изо* 6.3) и $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ /2,2'-бипиримидин для пропилена (89% *n*-бутанола при 100% региоселективности). Каталитическая активность карбонильных комплексов рутения с моно- и бидентатными ароматическими азотсодержащими лигандами (Рисунок 37) изучалась применительно к гидроформилированию гексена-1 в 1-метил-2-пирролидоне (2.0 МПа, 120°C , 17 часов) [181]. При этом оказалось, что для комплексов с хелатирующими и мостиковыми лигандами **62a-62e** выходы как альдегидов, так и спиртов были значительно ниже по сравнению с чистым карбонилхлоридом рутения $[(\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2)_2]$, в то время как для монодентатных лигандов **63d-63e** снижение активности было менее выражено. Наиболее активным оказался моноядерный комплекс с пиридином $[\text{Ru}(\text{py})(\text{CO})_3\text{Cl}_2]$: за 17 часов при температуре 120°C и давлении 2.0 МПа выход альдегидов составил 51%, выход спиртов –

20%, при общей конверсии 86%, тогда как для $[(Ru(CO)_3Cl_2)_2]$ было получено 41% альдегидов и 30% спиртов (общая конверсия 97%). Этот эффект объясняется сильными координационными взаимодействиями металлоцентра с хелатирующими и мостиковыми лигандами, затрудняющими диссоциацию исходного металлокомплекса необходимую для образования каталитически активной частицы.

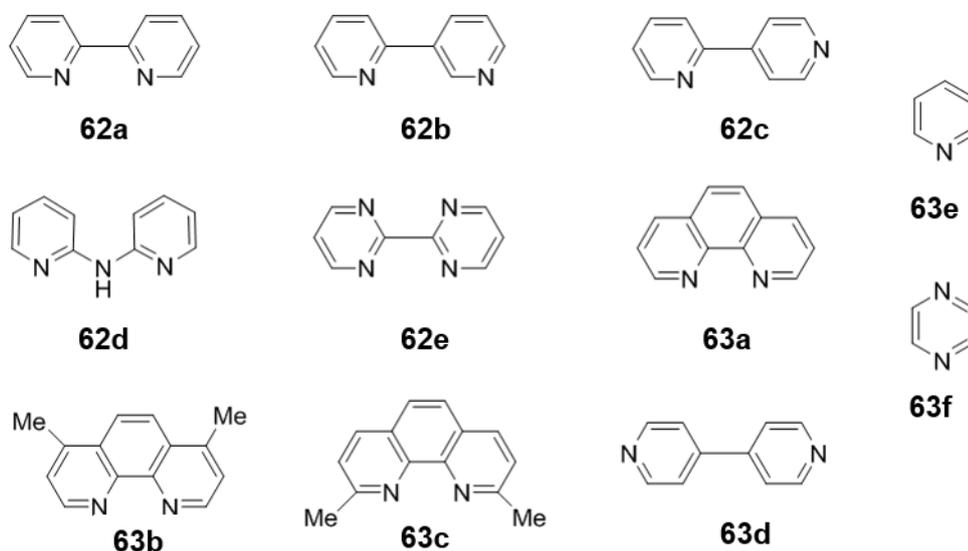


Рисунок 37. Пиридиновые лиганды в рутений-катализируемом гидроформилировании-гидрировании.

В 1981 году [182] реакция водяного газа была использована в качестве альтернативного источника синтез-газа для восстановительного гидроформилирования. Особенно высокую активность в реакции превращения октена-1 в среде этоксиэтанола (Рисунок 38) проявил комплекс родия с N,N,N',N'-тетраметил-1,3-пропандиамином (TMPDA). Общая конверсия октена-1 (субстрат : Rh = 10:1) составила 95%, преимущественно получен *n*-нонанол (84% спиртов C₉, *n:изо* = 2.8). N-метилпирролидин в качестве лиганда также был достаточно эффективен, тогда как системы с пиридином и триэтиламинном преимущественно инициировали миграцию двойной связи в октене-1. Каталитическая система, полученная из кластера Rh₆(CO)₁₆, проявляла наибольшую активность в тандемной реакции, активность остальных изменялась в ряду Rh₄(CO)₁₂ > Rh₂(CO)₄Cl₂ > RhCl(PPh₃)₃ > RhCl₃·3H₂O. В отличие от терминальных олефинов, α,β-ненасыщенные карбонильные соединения, такие как коричный альдегид или мезитилоксид, в указанных выше условиях подвергались лишь гидрированию по двойной связи и не вступали в реакцию гидроформилирования.

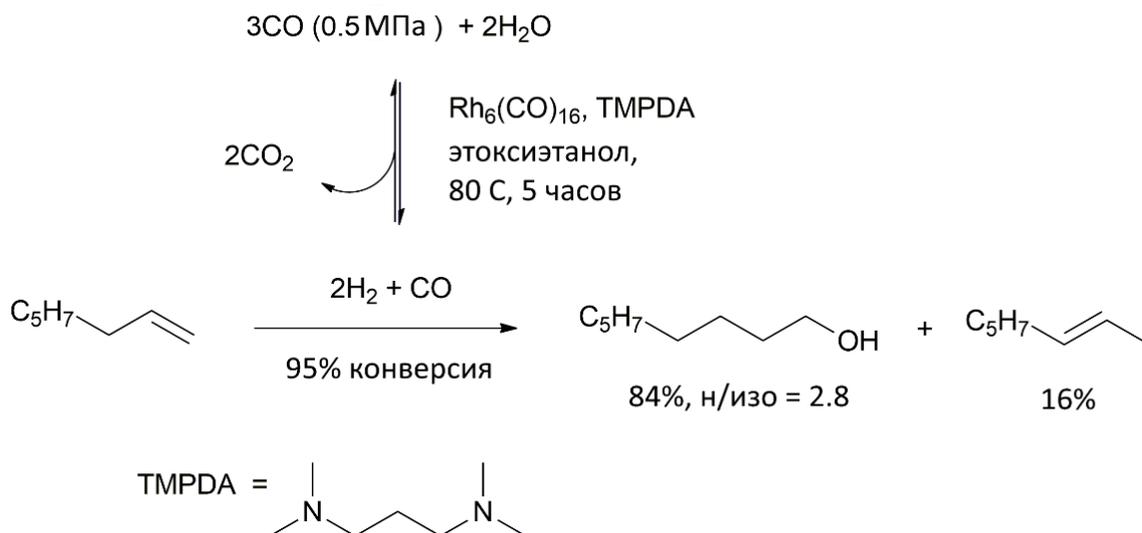


Рисунок 38. Гидроформилирование-гидрирование олефинов в системе Rh/TMPDA в условиях реакции водяного газа.

В 1983 году [183] аналогичная каталитическая система (Rh/N,N,N',N'-тетраметил-1,3-пропандиамин) была использована для тандемного гидроформилирования-гидрирования аллилового спирта (субстрат : Rh = 10:1) в условиях реакции водяного газа (Рисунок 39). В результате 1,4-бутандиол был получен с выходом 72%. При использовании ароматического лиганда 4-диметиламинопиридина основным продуктом был γ -бутиролактон, выход которого составил 68%.

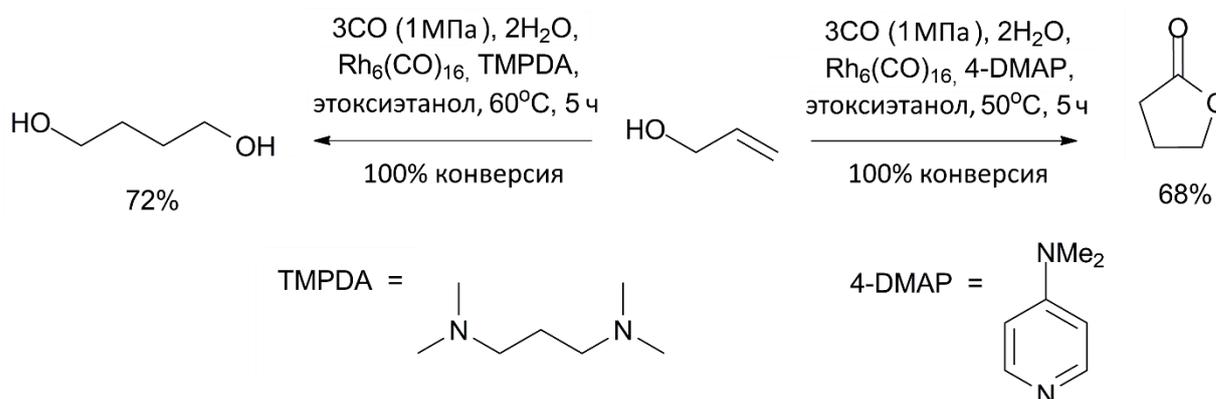


Рисунок 39. Тандемное гидроформилирование-гидрирование и карбонилирование аллилового спирта в условиях реакции водяного газа.

Полиядерные карбонилы железа, рутения, осмия, иридия и родия были протестированы в качестве катализаторов гидроформилирования пропилена в условиях реакции водяного газа при температуре 100-180°C в присутствии триметиламина [184]. Для всех исследованных систем наблюдалось образование альдегидов (*н/изо* = 1.0-11.5) и некоторого количества спиртов. Активность комплексов всех металлов в гидроформилировании и в реакции водяного газа была различной: выходы альдегидов в

пересчете на один атом металла уменьшались в ряду $Rh > Ir \gg Ru \gg Os > Fe$, а выходы водорода в реакции водяного газа – в ряду $Ru > Rh \gg Os \approx Ir \gg Fe$, таким образом, для комплексов родия наблюдалось оптимальное соотношение интенсивности образования водорода и скорости гидроформилирования. Наивысшей региоселективностью характеризовались комплексы рутения, а наиболее высокой долей спиртов среди полученных оксигенатов C_4 (около 18%) – малоактивный в гидроформилировании комплекс железа.

2.3.1.2. Двухфазные системы

На момент начала работы над данной диссертацией, информации о двухфазных системах типа Rh/N, активных в тандемном гидроформилировании-гидрировании, в научной литературе не было. В рамках настоящей работы, осенью 2021 года была выпущена первая статья о системе такого типа, однако вскоре появились три публикации, описывающие схожие системы, которые будет целесообразно рассмотреть в обзоре литературы.

Группой немецких ученых, одновременно с нашей группой и независимо от нее, было предложено использование аминоспиртов в качестве водорастворимых лигандов для родий-катализируемого тандемного гидроформилирования-гидрирования. В работе [185] они проводили исследования с различными лигандами, имеющими в составе третичный азот, а также одну, две или три гидроксильные группы. Наилучшее соотношение активности каталитической системы в гидроформилировании-гидрировании октена-1 ($100^\circ C$, давление синтез-газа ($CO:H_2 = 1:2$) 9 МПа, 1.5 ч, субстрат : Rh = 200 : 1) и вымывания родия в органическую фазу было получено при использовании диметиламиноэтанола – они составили 57% и 0.5%, соответственно. Для этой системы проводили дальнейшие исследования, включая длительный эксперимент с реактором непрерывного действия (Рисунок 40).

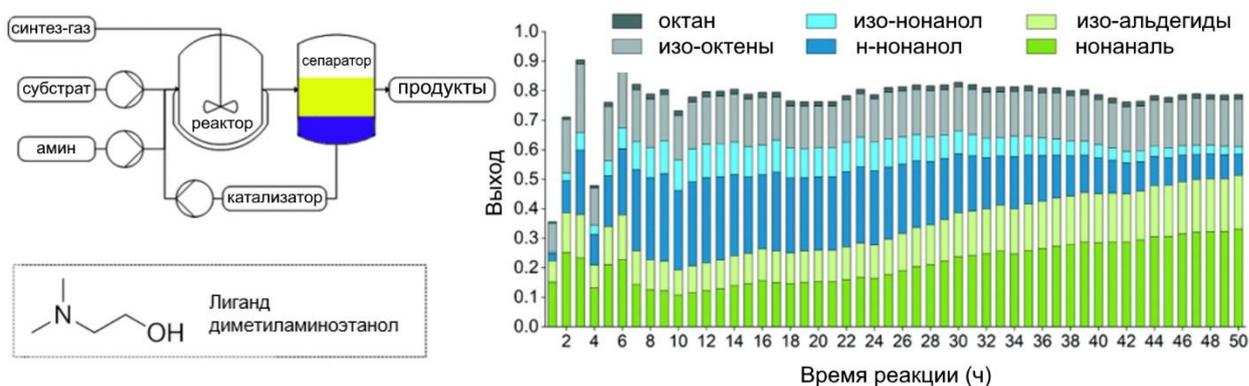


Рисунок 40. Двухфазное гидроформилирование-гидрирование в установке непрерывного действия.

Система была активна в гидроформилировании-гидрировании октена-1 в течение всего 50-часового эксперимента, однако выходы спиртов постепенно снижались при сохранении суммарного выхода оксигенатов на постоянном уровне. Авторы связывают это с вымыванием амина в органическую фазу, которое приводит к снижению соотношения $N : Rh$ в воде. Так же как и в рассмотренных ранее гомогенных системах, для эффективного гидрирования альдегида в данном случае было необходимо высокое значение этого соотношения (400 : 1). Предположительно эту проблему можно решить путем добавления амина в водную фазу по мере его вымывания. Следует отметить, что в качестве одного из лигандов авторы испытывали и использованный в настоящей работе триэтаноламин, однако в исследуемых ими условиях система с ним характеризовалась низкой активностью в гидрировании альдегидов (выход спиртов 3%), поэтому ее не изучали более подробно.

Вскоре [186] тот же коллектив авторов предложил другой подход: им удалось подобрать систему растворителей таким образом, чтобы реакционная среда была гомогенной, но расслаивалась на две фазы при добавлении диоксида углерода, взаимодействующего с амином. После этого органический слой отделяли, удаляли CO_2 из водного слоя путем нагревания и продувки инертным газом и добавляли свежую порцию органического растворителя (гептана) и субстрата. Таким образом, при соотношении октен-1 : Rh 400 : 1, $140^\circ C$ и давление синтез-газа ($CO:H_2 = 1:2$) 9 МПа за 3 часа удавалось получить выход спиртов C_9 около 95%, который сохранялся на этом уровне в трех последовательных реакциях, после чего начинал снижаться. Вымывание родия и диметилэтанолamina в органическую фазу было зафиксировано и в этом случае.

В качестве полярной фазы в родийкатализируемом двухфазном гидроформилировании-гидрировании можно использовать не только воду, но и ионные жидкости. Такие системы исследовали в работе [187], применяя их в гидроформилировании-гидрировании метилового эфира 10-ундеценной кислоты. Лиганды с третичными атомами азота, использованные в работе, изображены на Рисунке 41. Они имели в своем составе дополнительные полярные группы, в основном в форме солей щелочных металлов, способствующие повышению растворимости лигандов в среде ионных жидкостей. Наиболее активными в тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования оказались системы с солями диметилтаурина (DMT, $R = Me$) в качестве лигандов (выходы эфирспиртов 45-60% при $80^\circ C$ и давлении синтез-газа 8 МПа, субстрат : $Rh = 250 : 1$, время реакции 24 часа, ионная жидкость BMIM-NTf₂). Региоселективность гидроформилирования характеризовалась значениями *n:изо* 1.0 – 1.2. Без добавления лиганда проходило только гидроформилирование, образования эфирспиртов не наблюдалось, из чего можно сделать вывод, что одного присутствия

ионной жидкости для тандемной реакции недостаточно. Интересно, что в отличие от большинства гомогенных систем в данном случае для успешного протекания реакции гидрирования было достаточно небольшого избытка амина относительно родия (2 – 10 : 1), тогда как после его повышения до 20 : 1 выход эфирспиртов снизился. Это понижение сопровождалось общим падением выхода гидроформилирования, что, по-видимому, свидетельствует об отрицательном влиянии большого избытка лиганда на первую стадию тандемного процесса. Авторы предполагают в этом случае появление комплексов типа IV (Рисунок 41, с), которые, в отличие от комплексов I и II, не обладают активностью в гидроформилировании.

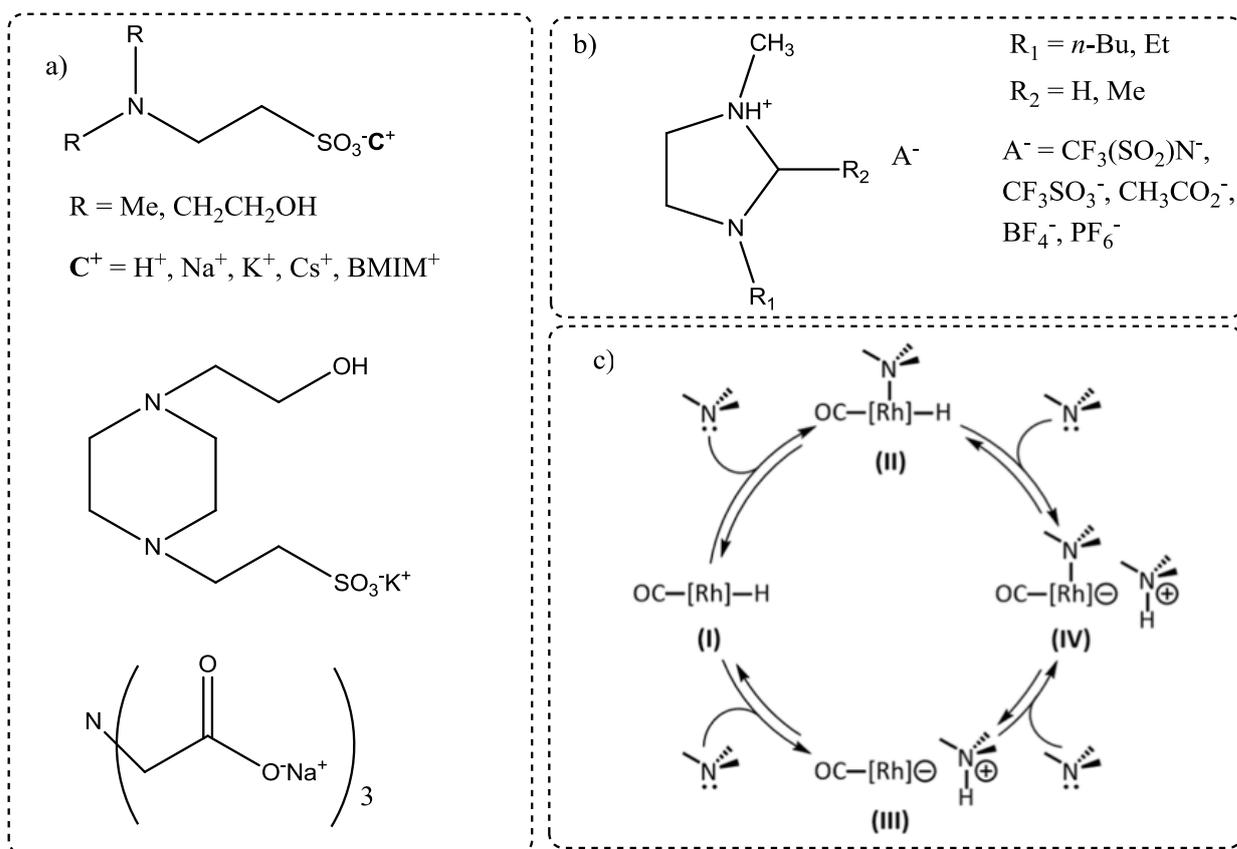


Рисунок 41. Лиганды (а) и ионные жидкости (б), использованные в двухфазном гидроформилировании-гидрировании, и предполагаемые превращения родиевых комплексов в условиях реакции (с).

Природа ионной жидкости также влияла на выходы оксигенатов. Была произведена попытка использования воды в качестве полярной фазы, однако для данной системы это оказалось неэффективно – выход эфирспиртов составил 0%, а основная масса родия вымылась в неполярную фазу. Опыты по многократному использованию каталитической системы Rh/BMIM-DMT (лиганд) /BMIM-NTf₂ (ионная жидкость) – гептан продемонстрировали ее стабильную работу в трех последовательных реакциях, с четвертой же начиналось снижение выходов эфирспиртов.

2.3.1.3. Твердые катализаторы

Наряду с гомогенными каталитическими системами в работе 1974 года [167] изучались системы на основе функционализированных сшитых полистиролов, в том числе PolyDMBA (полидиметилбензиламин), являющегося гетерогенным аналогом диметилбензиламина. Катализатор, полученный на основе данного полимера, продемонстрировал более высокую селективность по спиртам C₇ при tandemном гидроформилировании-гидрировании гексена-1 по сравнению с гомогенными системами. В условиях реакции в каталитической системе методом ИК-спектроскопии обнаружены анионные комплексы состава Rh₁₂(CO)₃₀²⁻, Rh₃(CO)₁₀⁻ и Rh₇(CO)₁₆³⁻ (первоначально родий наносили в виде комплекса Rh₂(CO)₄Cl₂).

Исследования tandemного гидроформилирования-гидрирования на родиевых катализаторах на основе различных полимеров были продолжены [188–192]. В работе [188] изучали стабильность таких катализаторов в реакции гидроформилирования-гидрирования дициклопентадиена до дициклопентадиендиметанола (Рисунок 33). Структуры полимеров Dowex, Amberlite и Reilly, исследованных в этой работе, приведены на Рисунке 42. Родиевый прекурсор наносился на полимеры в нескольких формах: в виде кластеров Rh₄(CO)₁₂ и RhCo₃(CO)₁₂, а также в виде Rh₂O₃. Состав продуктов реакции и скорость их образования не зависели от типа источника родия, однако скорость реакции зависела от его массового содержания.

В условиях реакции (130°C, CO:H₂ = 1:2, 28.0 МПа, 2 часа) наиболее стабильным оказался катализатор Dowex/Rh₄(CO)₁₂: выход диола не снижался в ходе 25 циклов, оставаясь на уровне около 25%. Катализаторы на основе смол Reilly и Amberlite постепенно теряли эффективность в реакции гидрирования альдегидов, и селективность по спиртам снижалась. Авторы полагают, что причиной деактивации катализатора является происходящее вследствие разрушения структуры полимера уменьшение доступности третичного азота и, следовательно, уменьшение количества доступных центров Rh-N, необходимых для катализа стадии восстановления альдегида до спирта.

Получены и исследованы также биметаллические катализаторы на основе смолы Dowex [190–192]. Для их синтеза носитель пропитывали раствором кластера Co₂Rh₂(CO)₁₂, а также раствором, содержащим смесь Co₄(CO)₁₂ и Rh₄(CO)₁₂. Смешанный металлокластер Co₂Rh₂(CO)₁₂, и смесь Co₄(CO)₁₂ и Rh₄(CO)₁₂, связанных с аминным носителем, продемонстрировали высокую эффективность в гидроформилировании гексена-1 [190]. Выходы спиртов за 17 часов при 5.0 МПа и 130°C составили 95% (*n*:*изо* 0.7) и 99% (*n*:*изо* 1.1) для Dowex/Co₂Rh₂(CO)₁₂ и Dowex/Co₄(CO)₁₂ + Rh₄(CO)₁₂ (Rh/Co=2.6), соответственно.

Соотношение металлов Rh:Co, в смеси $Rh_4(CO)_{12}$ и $Co_4(CO)_{12}$ оказывало значительное влияние на активность системы и селективность по реакции по спиртам. Гидроформилированию-гидрированию в данных каталитических системах были успешно подвергнуты также интернальные и циклические олефины.

Гидроформилирование-гидрирование в условиях реакции водяного газа на родиевом гетерогенном катализаторе, полученном из функционализированного полистирола, содержащего третичные атомы азота (**F-PS**, Рисунок 42) изучено в работе [193]. Введение кислородсодержащих групп в структуру полимера производилось для повышения гидрофильности в окружении родиевых каталитических центров, которые в данном варианте реализации процесса должны быть активны не только в гидроформилировании и гидрировании альдегидов, но и в реакции водяного газа. Авторы предполагают, что кислородсодержащие функциональные группы участвуют также в стабилизации анионных родиевых кластеров. Для катализатора на основе полимера **F-PS** выход спиртов C_5 в тетрагидрофуране составил 83% (*n:изо* = 1.68) после 24 часов реакции (давление CO 2.0 МПа, 80°C, Rh:бутен-1 = 1:100). Катализатор сохраняет активность как минимум при одном повторном использовании.

В работах [194,195] авторы исследовали реакции гидроформилирования-гидрирования на родиевых катализаторах на основе макромолекулярных изоцианидов (Рисунок 42). Полимеры **P1** и **P2** получали сначала в форме формамидных прекурсоров, после чего подвергали обработке сульфонилхлоридом для получения изоцианидных фрагментов, а при получении полимера **P3** сразу использовали изоцианидный мономер.

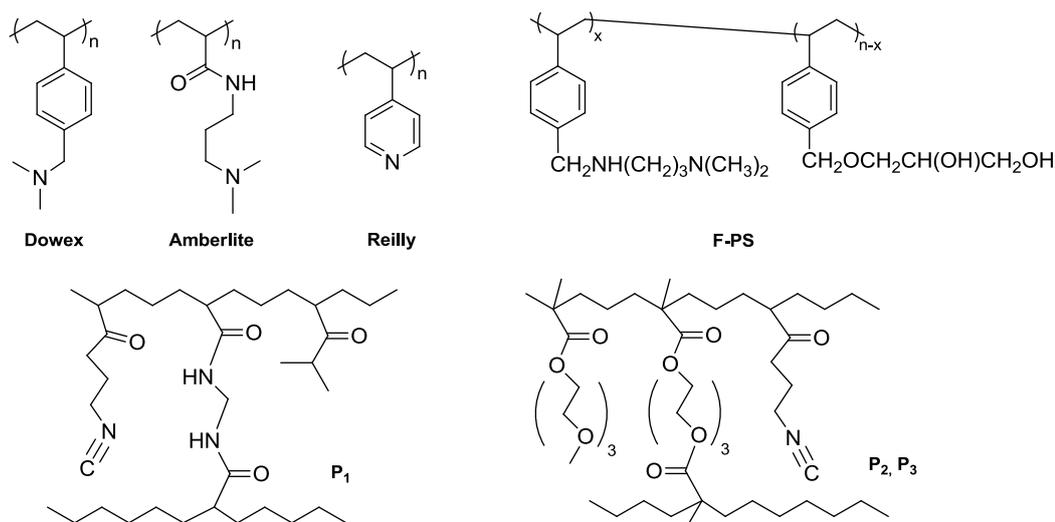


Рисунок 42. Азотсодержащие полимеры, на основе которых были получены твердые катализаторы гидроформилирования-гидрирования.

Родий наносили на полимеры из раствора $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$. На основании данных ИК-спектроскопии авторы сделали вывод, что в свежеприготовленном катализаторе родий связан с изоцианидной группой полимера; однако в ходе реакции гидроформилирования-гидрирования происходит гидрирование изоцианидных фрагментов и восстановление одновалентного родия до металлических кластеров (2-7 нм), которые были обнаружены методом растровой электронной микроскопии. Катализаторы на основе всех полученных полимеров оказались активны в обеих стадиях гидроформилирования-гидрирования гексена-1 при температуре 120°C, давлении 12.0 МПа, $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$. Выходы спиртов C_7 за 5 часов составляли 70-100% с соотношением *n:изо* = 0.8-1.1 для первого цикла. Каждый катализатор использовали в трёх последовательных реакциях. Потери родия за счет вымывания в каждом цикле составляли до 4%. Наименьшие потери родия были характерны для катализатора на основе полимера **P1** (выход спиртов в третьем цикле составил 100%).

Катализаторы с наночастицами родия, активные в тандемном гидроформилировании гидрировании, описаны также в работе [146], где в качестве носителя использовали графитоподобный нитрид углерода ($\text{g-C}_3\text{N}_4$). Были получены монометаллические кобальтовый и родиевый, а также биметаллический катализаторы, при этом в тандемной реакции наиболее активным оказался именно последний, хотя образование фенилпропанолов из стирола наблюдалось во всех случаях. Биметаллический катализатор содержал отдельные наночастицы кобальта (около 20 нм) и родия (<1 нм). Авторы предполагают, что активными формами в обеих реакциях являются образующиеся на поверхности наночастиц гидридокарбонильные комплексы, при этом активность в гидроформилировании в основном обеспечивается комплексами родия, а в гидрировании альдегида – комплексами обоих металлов в приблизительно равной степени. При температуре 100°C и давлении синтез-газа 6 МПа (субстрат : $\text{Co} = 500 : 1$) даже за 16 часов реакции выход спиртов составлял менее одного процента. Повышение температуры до 170°C приводило к росту выхода до 33%, однако повышалась также скорость гидрирования двойной связи $\text{C}=\text{C}$, конкурирующего с гидроформилированием (выход этилбензола 54%). Более эффективным оказался режим с изменением температуры: если первые 7 часов реакции проводили при 100°C, а последние 9 – при 170°C, удавалось достичь выхода спиртов 88%. Выход спиртов на этом уровне сохранялся в пяти последовательных реакциях.

Сообщается о создании гетерогенных катализаторов тандемного гидроформилирования-гидрирования на основе силикагеля [196,197]. При их синтезе проводили функционализацию материала посредством взаимодействия алкоксисилановых производных первичных аминов с гидроксильными группами поверхности силикагеля,

далее материал обрабатывали смесью формалина и муравьиной кислоты для метилирования аминогрупп. В патенте [196] показано, что полученные на основе таких материалов катализаторы характеризуются более высокой активностью в тандемном гидроформилировании-гидрировании гексена-1, чем ранее описанные катализаторы на основе полимера, содержащего диметилбензиламиновые фрагменты (при 100°C и 7.0 МПа). Однако результаты экспериментов по оценке стабильности катализаторов данного типа, произведенных в работе [197], свидетельствуют о высокой степени вымывания родия в раствор и невозможности их многократного использования без потери активности.

Авторы работы [198] наносили биметаллические кобальт-родиевые кластеры и амины на различные неорганические материалы, такие как оксид алюминия и кремния, силикат магния и цеолиты трех различных типов. Наиболее активным в гидроформилировании-гидрировании гексена-1 (97% спиртов, субстрат : Rh = 300 : 1, 100°C, 5 МПа) оказался катализатор, полученный из Al₂O₃ и триэтиламина. В данной системе было возможно получение спиртов, хотя и с меньшим выходом, и с использованием вторичного и первичного амина (диэтиламина и анилина), при этом упоминается наличие взаимодействия между аминами и альдегидами и образование побочных продуктов. Повторное использование катализаторов не изучалось.

Активность нанесённых на различные силикатные носители комплексов рутения с 2,2'-бипиридином в тандемном гидроформилировании-гидрировании гексена и ряда других алкенов исследовалась в работах [199–202]. Наилучшие результаты получены при использовании в качестве подложки silica f22 (площадь поверхности 400 м²/г) – выходы спиртов достигали 40-97% (*n*:*изо* 1.5-1.1) при 150°C, давлении 5.0 МПа и соотношении гексен-1 : Ru = 80 : 1 за 17 часов. Авторы визуально фиксировали вымывание рутения в раствор и не привели данных о возможности многократного использования катализаторов. Помимо 2,2'-бипиридина были испытаны и другие азотсодержащие гетероциклические основания (4,4'-диметил-2,2'-бипиридин, 2,2'-бипиримидин, 1,10'-фенантролин), но выход спиртов при их использовании был значительно ниже (9-31%) [199]. Добавление в систему сокатализатора – родия приводило к значительному повышению выхода спиртов 86-96% (*n*:*изо* 0.9) [202].

2.3.2. Гидроаминометилирование

Интересной с практической точки зрения также является тандемная реакция гидроаминометилирования [203] (Рисунок 43). Она представляет собой тандемный процесс, являющийся последовательностью трёх стадий: гидроформилирования олефина до альдегидов нормального и *изо*-строения; конденсации образовавшихся альдегидов с

первичными или вторичными аминами с образованием иминов или енаминов, соответственно; и гидрирования иминов и енаминов с получением насыщенных вторичных и третичных аминов.

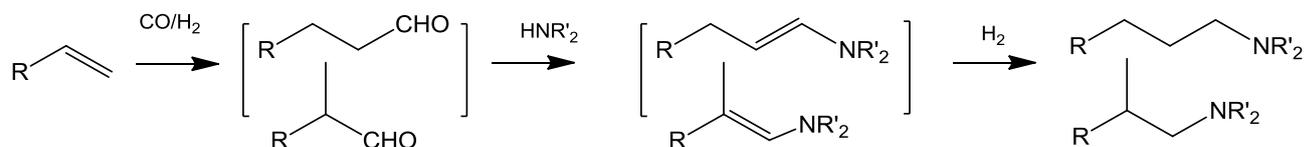


Рисунок 43. Схема реакции гидроаминотетирования (на примере вторичных аминов).

В 2003 году [89] Калк и др. получили комплекс **64** (Рисунок 44), модифицированный азотсодержащим лигандом, который проявил высокую активность в превращении октена-1 в присутствии диэтиламина: за 6 часов при 80°C и 1.2 МПа (CO/H₂=1:1), при конверсии октена-1 67%, селективность по аминам составила 85% с соотношением *n:изо*=1.6 (октен-1 : Rh = 160 : 1). При этом единственными побочными продуктами были интернальные октены.

При замене одного карбонильного лиганда на трифенилфосфин (комплекс **65**) региоселективность реакции увеличилась (*n:изо*=2.57), однако доля аминов в смеси продуктов в случае его использования была ниже, чем для комплекса **64**: 35% составляли альдегиды и 24% – енамины.

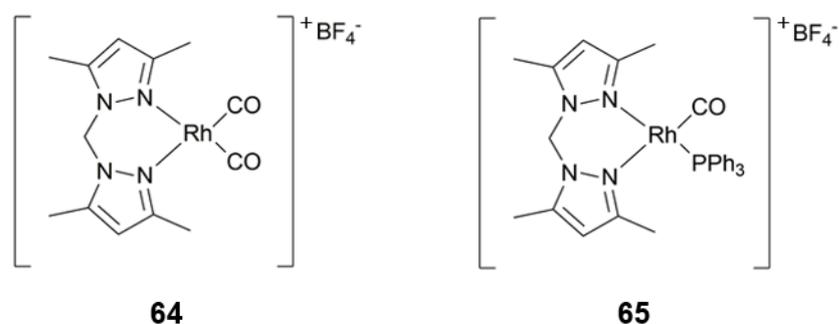


Рисунок 44. Структуры ионных родиевых комплексов **64** и **65**.

Группа Альпера, разработавшая упомянутую ранее систему для гидроформилирования олефинов на основе ионных родиевых комплексов [101], также проводила исследования реакции гидроаминотетирования с их использованием [204–206]. Эти исследования были направлены на применение внутримолекулярного гидроаминотетирования для получения гетероциклических азотсодержащих соединений. В 2007 году группой было успешно проведено внутримолекулярное гидроаминотетирование 2-изопропениланилинов с получением 1,2,3,4-тетрагидрохинолинов [204]. Тетрагидрохинолины играют важную роль в сфере

медицинской химии, также их используют для синтеза агрохимикатов. В оптимальных условиях (120°C, 6.9 МПа, CO:H₂ = 7:3, 5-7.5 мольн. % каталитического комплекса, 48 часов) ряд замещенных 1,2,3,4-тетрагидрохинолинов был получен с выходами 70-98%.

В следующей работе, опубликованной в 2008 году [205], по аналогичной реакции с использованием той же каталитической системы были получены соединения, содержащие семичленный гетероцикл. Некоторые из них (**66a-f**) представлены на Рисунке 45.

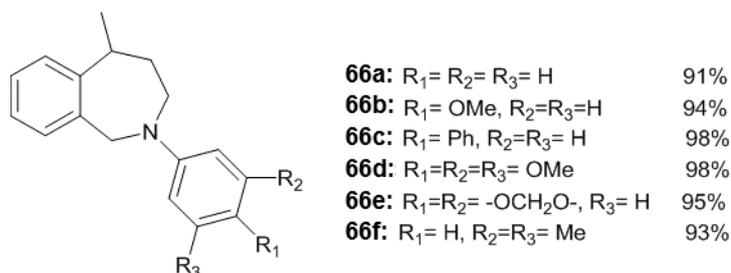


Рисунок 45. Продукты внутримолекулярного гидроаминаметилирования и их выходы.

Авторы сделали и следующий шаг, показав возможность получения исходного вторичного амина-субстрата *in situ* из соответствующего первичного амина и альдегида (Рисунок 46).

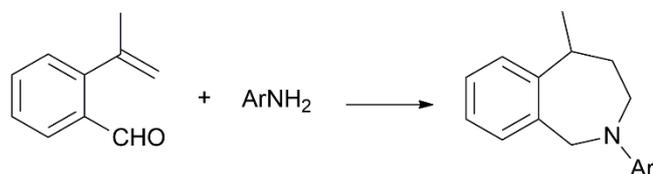


Рисунок 46. Схема реакции внутримолекулярного гидроаминаметилирования с образованием исходного амина *in situ*.

Было проведено тандемное внутримолекулярное гидроаминаметилирование 2-аллиланилинов с получением соединений, содержащих шести- и семичленные гетероциклы (Рисунок 47) [206].

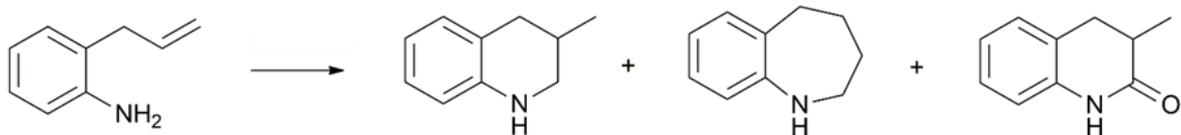


Рисунок 47. Реакция внутримолекулярного гидроаминаметилирования 2-аллиланилина.

С целью увеличения селективности реакции, вместо этилендиаминового ионного родиевого комплекса использовался стерически затрудненный комплекс **67**, представленный на Рисунке 48:

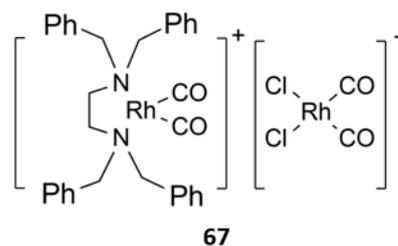


Рисунок 48. Структура стерически затрудненного ионного комплекса **67**.

Для ряда субстратов это способствовало повышению селективности по шестичленным гетероциклам.

В продолжение изучения каталитической активности иминопиридиновых комплексов родия, авторы работы [207] исследовали реакцию гидроаминометилирования олефинов с использованием комплексов данного типа (комплексы **68a** и **68b**, Рисунок 49)

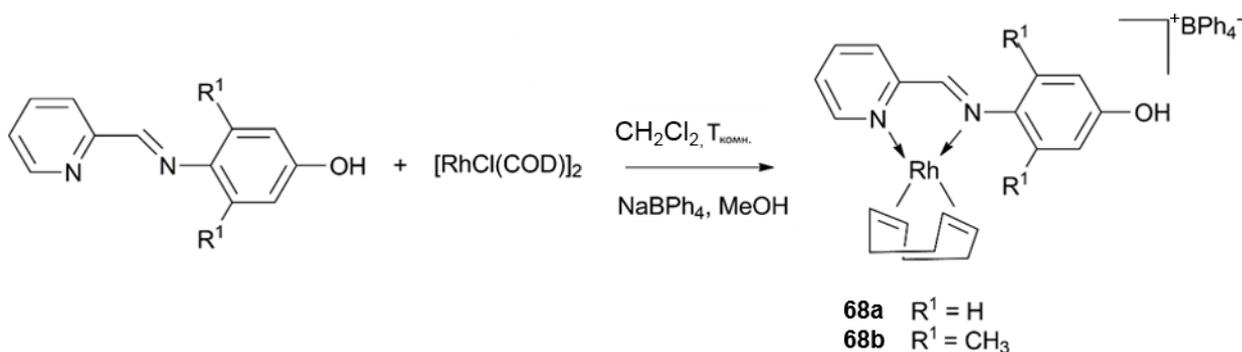


Рисунок 49. Схема синтеза комплексов **68a** и **68b**.

Исследуя реакцию на примере октена-1 и пиперидина, авторы сравнивали каталитическую активность комплексов **68a** и **68b** с фосфиновым комплексом $HRhCO(PPh_3)_3$. Как и ожидалось, фосфиновый комплекс был более активным в гидроформилировании, однако селективность по целевым аминам в его присутствии составила всего 17%, тогда как для комплекса **68a** – 78% (70°C, 3.0 МПа). В оптимизированных условиях (давление 3.0 МПа, температура 85°C, октен-1 : Rh = 1000) за 2 часа при конверсии 99% было получено 89% целевого амина и 10% *изо*-октенов. Были также исследованы реакции с первичными аминами (анилином и бензиламином) в качестве аминирующих агентов. Хотя для обоих аминов-субстратов возможны выходы целевых продуктов >95%, с бензиламином высокие выходы достигаются в более мягких условиях по сравнению с реакциями с анилином.

В дальнейшем, последовательность гидроаминаметилирования в присутствии комплекса **68a** и гидрогенолиза на Pd/C [208] позволила получить из бензиламина и различных ненасыщенных субстратов ряд первичных и вторичных аминов с высокими выходами (Рисунок 50).

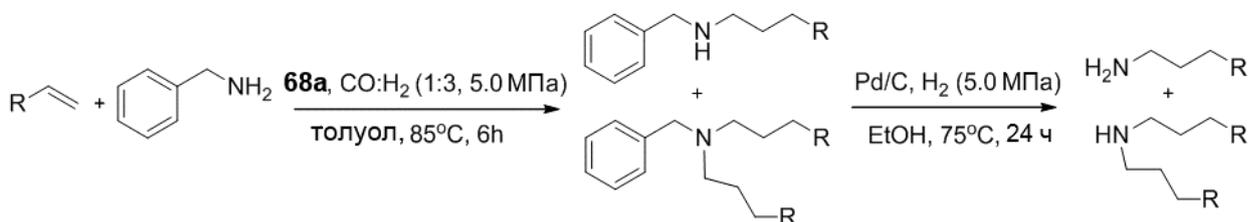


Рисунок 50. Получение первичных и вторичных аминов через последовательность реакций гидроаминаметилирования и гидрогенолиза.

2.3.3. Другие тандемные реакции

В ходе тандемной реакции гидроформилирования-ацетализации (Рисунок 51) образовавшийся альдегид вступает в реакцию ацетализации с присутствующим в системе спиртом. Таким образом, ее конечными продуктами являются ацетали, вещества, имеющие перспективы использования в качестве ПАВ, добавок к маслам, эмульгаторов и компонентов косметики [209–211].

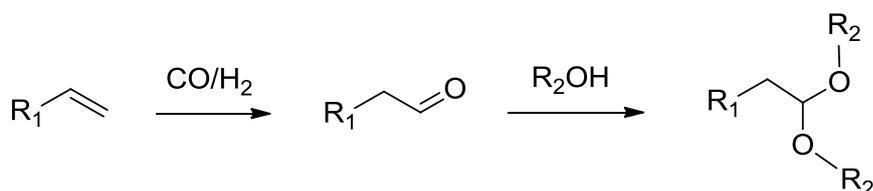


Рисунок 51. Схема тандемной реакции гидроформилирования-ацетализации.

В серии работ [212–214] изучались каталитические превращения гексена-1 в присутствии комплексов $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{N-лиганд})_2(\text{PF}_6)$ под давлением монооксида углерода в среде метанола. В роли азотсодержащих лигандов выступали различные пиколины и лутидины [212]. В данных условиях проходило сразу несколько каталитических процессов – метоксикарбонилирование с образованием метилгептаноата, гидроформилирование до гептаноля, который в последствии взаимодействовал с метанолом, образуя 1,1-диметоксигептан, а также реакция водяного газа с образованием водорода и CO_2 , зафиксированными при анализе газовой смеси. При этом в ходе дополнительного эксперимента было установлено, что собственно ацетализация альдегида в системе может проходить и без добавления катализатора. Зависимости выходов сложного эфира и ацетала от давления CO имели различный характер: максимальный выход метоксикарбонилирования в диапазоне 1.5-5.5 МПа наблюдается при давлении 2.5 МПа, тогда как активность системы в гидроформилировании постоянно растет с увеличением

давления в данном диапазоне. При температуре 100°C и давлении 5.5 МПа (комплекс $[\text{Rh}(\text{CO})_2(4\text{-pic})_2](\text{PF}_6)$), выход ацетала составлял 64% за 4 часа (гексен-1 : Rh = 64 : 1), при этом неацетализованного альдегида почти не осталось. В ряду метил- и диметилпиридинов наиболее эффективными лигандами для гидроформилирования оказались 3-пиколин и 3,5-лутидин. Интересно, что при использовании синтез-газа вместо чистого монооксида углерода гидроформилирование в данной системе не идет. Авторы предполагают, что для успешного гидрогенолиза ацильного родиевого комплекса требуются специфические интермедиаты, образующиеся при реакции водяного газа. Аналогичный циклооктодигенильный комплекс был иммобилизован на поливинилпирролидоне [213,214]. Вымывание родия при первом использовании составило менее 0.1%. Суммарный выход оксигенатов оставался достаточно стабильным в пяти последовательных реакциях, однако селективность менялась в сторону увеличения доли ацетала и уменьшения доли сложного эфира в конечной смеси продуктов, что, по-видимому, свидетельствует об изменениях в структуре катализатора.

Также, хотя, строго говоря, в этом случае азотсодержащие соединения выступают в качестве растворителей, а не лигандов, стоит упомянуть успешные примеры тандемного гидроформилирования-ацетализации на карбониле рутения в ионных жидкостях [215]. Добавление уксусной кислоты позволило получить изомерные циклические ацетали из октена-1 и этиленгликоля с выходом 87% за 20 часов реакции (140°C, давление синтез-газа 2.0 МПа, октен-1 : Ru = 50 : 1). В качестве побочных процессов наблюдались алкоксикарбонилирование и гидрирование альдегида до спирта. Ацетали были получены из ряда других диолов, а также из глицерина. Продукты реакции выделяли из рутенийсодержащей ионной жидкости экстракцией неполярным растворителем, таким образом, система была использована в трёх последовательных реакциях без существенного снижения активности.

Известен пример тандемной реакции гидроформилирования – β -элиминирования в присутствии родия и триэтиламина [216] (Рисунок 52).

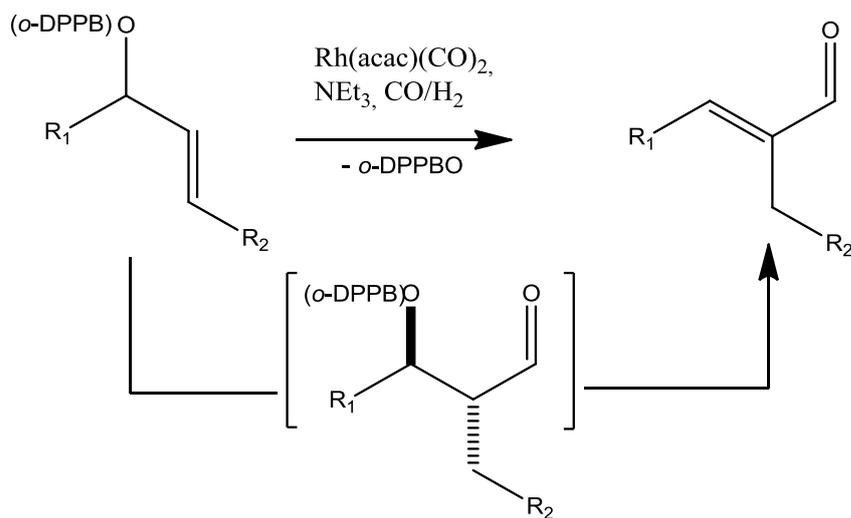


Рисунок 52. Тандемная реакция гидроформилирования – β -элиминирования. o -DPPB – орто-дифенилфосфинбензоат.

Однако для успешного протекания второй стадии этой реакции – элиминирования – было необходимо использовать стехиометрическое количество амина. Более эффективным оказалось применение карбоната калия в качестве основания, его требовалось в 10 раз меньше для достижения сопоставимых выходов α,β -ненасыщенных альдегидов (67 – 96% за 14-31 ч). Реакции проводили при давлении синтез-газа 4 МПа и температуре 50°C, соотношение субстрат : Rh составляло 55 : 1.

Несмотря на то, что наиболее ранние работы, посвященные гидроформилированию на комплексах родия с азотсодержащими лигандами, появились около пятидесяти лет назад, данная область еще недостаточно изучена. В гомогенных системах, за редкими исключениями, лиганды не оказывают положительного влияния на скорость и региоселективность гидроформилирования. Известные водорастворимые каталитические системы, позволяющие проводить реакцию в условиях двухфазного катализа, по большей части склонны к сравнительно быстрой дезактивации. Тем не менее, в литературе есть примеры стабильных и активных твердых азотсодержащих катализаторов гидроформилирования, что подтверждает возможность прочного закрепления родия на азотсодержащих бесфосфорных материалах. Также очевидным достоинством азотсодержащих систем является их высокий потенциал в тандемных реакциях на основе гидроформилирования, в которых требуется дополнительная гидрирующая активность – гидроформилировании-гидрировании и гидроаминометилировании.

3. Экспериментальная часть²

3.1. Используемые вещества

Таблица 4. Характеристики использованных в работе веществ.

Название вещества	T _{кип} , °C	ρ^{20} , г/мл	Производство	Чистота
Жидкости				
Октен-1	122	0.715	Sigma-Aldrich	ХЧ
Гексен-1	63	0.673	Merck	ХЧ
Циклогексен	83	0.811	Sigma-Aldrich	ХЧ
Стирол	145	0.906	Merck	ХЧ
1,4-Диоксан	101	1.030	PC Group	ХЧ
Изопропиловый спирт	82.5	0.786	ООО “Компонент-Реактив”	ХЧ
Толуол	110	0.867	Экос-1	ЧДА
Хлористый метилен	39.6	1.325- 1.329	Экос-1	ХЧ
N,N-Диметилформаид	153	0.944	Экос-1	ХЧ
Гексан	69	0.695	Экос-1	ХЧ
Гептан	98.42	0.684	Экос-1	ХЧ
Додекан	216	0.77	Merck	ХЧ
Гептаналь	153	0.809	Sigma-Aldrich	Ч
Гексаналь	129	0.814	Sigma-Aldrich	Ч
Пропаналь	48.8	0.810	Sigma-Aldrich	Ч

² При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующих публикаций автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

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. – V. 623. – P. 118266.
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. – V. 516. – P. 112010.
3. 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.
4. 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. – V. 428. – P. 115194

Бутаналь	74.8	0.800	Sigma-Aldrich	Ч
Нонаналь	195	0.827	Sigma-Aldrich	Ч
Тримеры пропилена	-	-	ООО "Нижекамск нефтехим"	-
Метилэтилкетон	79.64	0.805	Экос-1	ХЧ
Циклогексанон	155.6	0.948	Экос-1	Ч
Нитробензол	210.9	1.200	Acros Organics	ХЧ
Бутилацетат	126	0.882	Экос-1	ХЧ
Коричный альдегид	248	1.050	Acros Organics	ХЧ
Бензальдегид	178.1	1.040	SLR	ХЧ
Фурфурол	162	1.160	Sigma-Aldrich	ХЧ
Гексанол-1	157	0.814	Acros Organics	Ч
Гептанол-1	175	0.820	Acros Organics	Ч
N,N,N',N'- тетраметилэтилендиамин	121	0.777	ABCRC	ХЧ
N,N,N',N'- тетраметилпропандиамин	145	0.779	ABCRC	ХЧ
N,N,N',N'- тетраметилгександиамин	209	0.79	ABCRC	ХЧ
Триэтиламин	89.5	0.728	ООО "Компонент- Реактив"	ХЧ
Трипропиламин	156	0.757	Acros Organics	Ч
Триизобутиламин	191.5	0.766	Acros Organics	Ч
N,N-диметилэтиламин	36	0.675	Acros Organics	ХЧ
N,N-диметилизопропиламин	65.5	0.715	Sigma-Aldrich	Ч
N,N-диметилциклогексиламин	160	0.840	Acros Organics	ХЧ
N,N-диметилбензиламин	181	0.9	Sigma-Aldrich	ХЧ
Пиридин	116	0.982	ООО "Компонент- Реактив"	ХЧ
N,N-диметилпиперазин	131	0.844	Acros Organics	Ч
Алкофен (2,4,6- три(диметиламинометил)фенол)	130 (133 Па)	0.970	ООО "ЕвроХим"	Технически чистый
N-метилпирролидин	80	0.819	Sigma-Aldrich	Технически чистый

N-метилпирролидон	202	1.028	ООО “ХимБаза”	ХЧ
Пиперидин	106	0.862	Merck	Ч
ПЭИ-600	-	1.029 – 1.038	Sigma-Aldrich	-
Триэаноламин	335	1.124	Русхим	Ч
Диметиламин (водн. 33%)	-	0.885	ЗАО «Вектон»	Ч
Формальдегид (водн. 37%)	-	1.083	Sigma-Aldrich	Ч
Муравьиная кислота (95%)	100	1.22	Sigma-Aldrich	Ч.д.а.
Кристаллические вещества				
Название вещества	T_{пл}, °С		Производство	Чистота
1,4-ДАВСО	156		Sigma-Aldrich	ХЧ
Гидроксид натрия	318		ООО “Компонент- Реактив”	ХЧ
Тетрагидрат хлорида родия (III)	-		ОАО “Аурат”	Ч
Газообразные вещества и смеси				
Водород			ООО “ПГС- Сервис”	Марка «А»
Оксид углерода (II)			ООО “Фёссен”	СО 99.9% об.
Синтез-газ (СО/Н ₂ = 1)			ООО “ПГС- Сервис”	СО 50.43%±2 об., Н ₂ – ост.
Этилен			ООО “Мостехгаз”	Этилен 99.9% об.

Растворители были подготовлены согласно стандартным методикам. Ацетилацетон перегоняли при атмосферном давлении непосредственно перед применением в синтезе. Остальные вещества использованы без предварительной подготовки.

3.2. Приборы и оборудование

Газо-жидкостная хроматография

Анализ жидких продуктов методом ГЖХ проводили на хроматографе “Хромос-1000” (ООО «Хромос-Инжиниринг») с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой 50 м, заполненной фазой DB-5, при программировании температуры от 60 до 230°C, газ-носитель – гелий.

Спектроскопия ЯМР

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на приборе Bruker Avance 400 с рабочей частотой 400 МГц. Все значения химических сдвигов даны по шкале δ в м.д. относительно тетраметилсилана (0.00 м.д.).

ИК-спектроскопия

Анализ носителей методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием был выполнен на приборе Nicolet IR2000 (Thermo Scientific) с использованием метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения при помощи приставки Multireflection HATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм.

Элементный анализ

Количественное определение содержания родия в твердых образцах производилось методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с использованием спектрометра IRIS Intrepid II (Thermo Electron Corp., USA) при длине волны 343.49 нм. Содержание углерода, азота и водорода определяли с использованием прибора Vario Microcube Elementar instrument. Образцы сжигали при 950°C в токе гелия (скорость потока 120 мл/мин). Разделение продуктов (азота, диоксида углерода и воды) производилось на термодесорбционной колонке прибора в токе гелия с использованием детектора по теплопроводности.

Определение удельной площади поверхности

Площадь поверхности была определены на приборе Gemini VII 2390 (V1.02t) фирмы Micromeritics по стандартной методике. Перед анализом образец дегазировали в течение 12 ч при температуре 120°C и давлении $3 \cdot 10^{-4}$ МПа. Изотермы адсорбции и десорбции регистрировали при температуре 77 К. Расчет проводили с использованием стандартного программного обеспечения. Удельную площадь поверхности рассчитывали по модели Брунауэра–Эммета–Тэллера при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили с помощью прибора LAS-3000, оснащенного фотоэлектронным анализатором с задерживающим потенциалом OPX-150. Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода ($Al\ K\alpha = 1486.6$ эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 20 мА. Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии углерода $C\ 1s$ с энергией связи 285 эВ.

Электронная микроскопия

Изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) образцов K_N и K_N^* были получены с использованием микроскопа FEI Tecnai Osiris, оснащенного автоэмиссионной пушкой. Для установления состава образца, использовался метод микроскопии в кольцевом тёмном поле при больших углах (HAADF) с элементным картированием посредством рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (EDX).

Анализ катализатора PU-1 методом ПЭМ был выполнен на приборе LEO 912 AB OMEGA. Потенциал электронного пучка 100 эВ. Растровую электронную микроскопию (РЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ катализатора PU-1 проводили с использованием микроскопа Carl Zeiss NVision 40 (Carl Zeiss, Inc.), оснащенного анализатором Oxford Instruments X-Max (80 мм^2) (Oxford Instruments, plc). Ускоряющее напряжение при проведении анализа методом РЭМ составляло 1 кВ.

Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ полиуретанового катализатора PU-1 проводили с использованием прибора для синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия). Для проведения эксперимента использовали корундовые тигли. Скорость нагрева – 10 К/мин. Динамическая атмосфера аргона 40 мл/мин. Анализ катализатора K_N проводили на приборе Mettler Toledo TGA/DSC1 в токе воздуха 70 мл/мин.

Спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS)

Измерения спектров рентгеновского поглощения проведены на Курчатовском источнике синхротронного излучения (КИСИ, г. Москва), на станции структурного материаловедения СТМ. Все измерения проведены в режиме нахождение с использованием кристалла монохроматора $Si(311)$ и ионизационных камер, заполненных смесью криптона и аргона. Каталитическая реакция протекала в автоклаве диаметром 20 мм и объемом 10 мл с тефлоновым вкладышем [217]. В стальном теле автоклава были изготовлены два коаксиальных отверстия диаметром 3 мм для прохождения рентгеновского излучения. Реагенты и якорь магнитной мешалки помещали в тефлоновый вкладыш внутри

автоклава, после чего его герметизировали, накачивали синтез-газ (3 МПа , $\text{CO:H}_2 = 1:1$), помещали в цилиндрическую термостатируемую печь, в которой также были проделаны два коаксиальных отверстия, и начинали перемешивание. Для регистрации спектров перемешивание периодически останавливали.

Одномерная газовая хроматография с времяпролётным масс-анализатором и пламенно-ионизационным детектором

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили в случаях отсутствия стандартов для сравнения времен удерживания на газо-жидкостном хроматографе с пламенно-ионизационным детектором с целью установления структур полученных соединений. Анализ производили на приборе Leco Pegasus® GC-HRT 4D, который включает в себя газовый хроматограф Agilent 7890A со встроенной второй печью, разделителем потоков и пламенно-ионизационным детектором, двухстадийный криомодулятор и времяпролётный масс-анализатор Leco Pegasus 4D. Система колонок в газовом хроматографе состояла из Rxi-17Sil ($30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм} \times 0.25 \text{ мкм}$) и Rxi-5Sil ($1.7 \text{ м} \times 0.10 \text{ мм} \times 0.10 \text{ мкм}$) во второй печи. Вторая колонка была соединена непокрытыми дезактивированными капиллярами как с масс-анализатором ($2.95 \text{ м} \times 0.18 \text{ мм}$), так и с пламенно-ионизационным детектором ($1.4 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм}$). Систему использовали в режиме одномерной газовой хроматографии с параллельным детектированием на времяпролётном масс-анализаторе и пламенно-ионизационном детекторе (GC-TOFMS-FID). Обработку результатов анализа проводили с использованием программного обеспечения CromaTOF (Leco).

3.3. Идентификация продуктов реакций

Идентификация тех продуктов реакции, для которых не были доступны хроматографические стандарты, производилась методами хроматомасспектрометрии (Рисунки 53-58) и спектроскопии ЯМР.

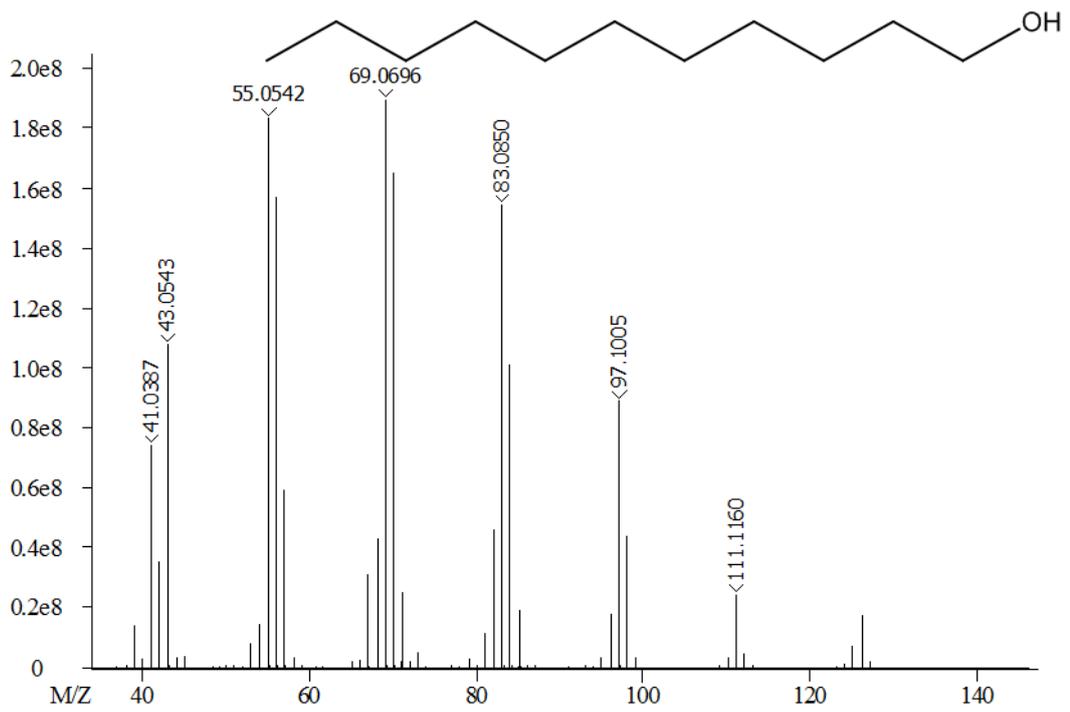


Рисунок 53. Масс-спектр ундеканол-1.

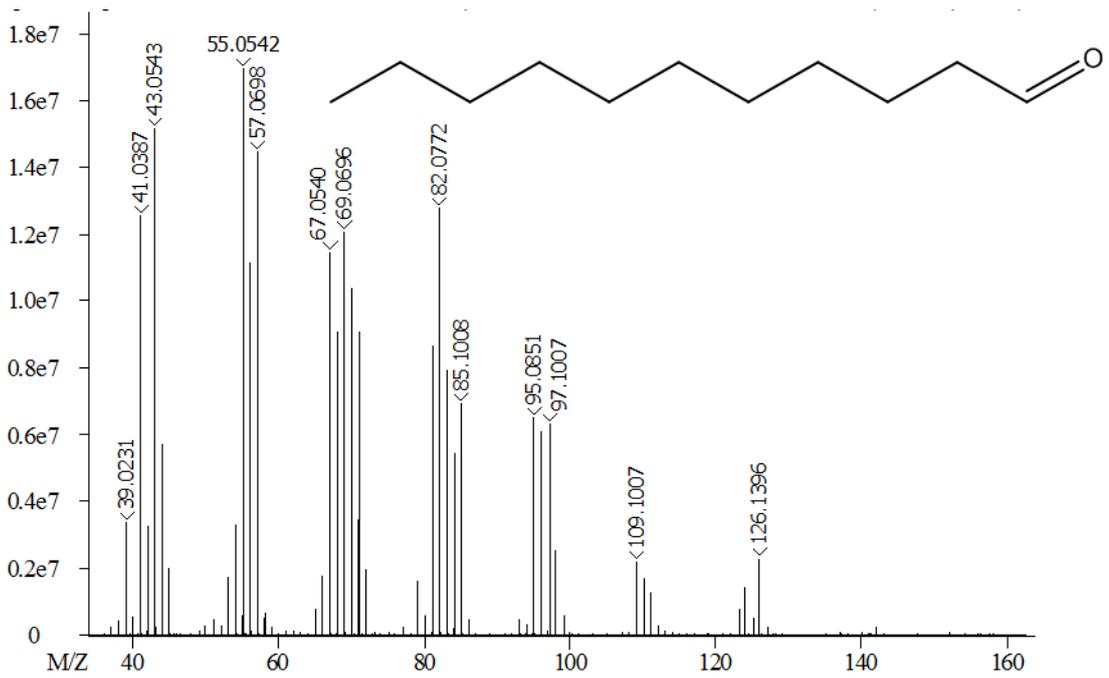


Рисунок 54. Масс-спектр ундеканала.

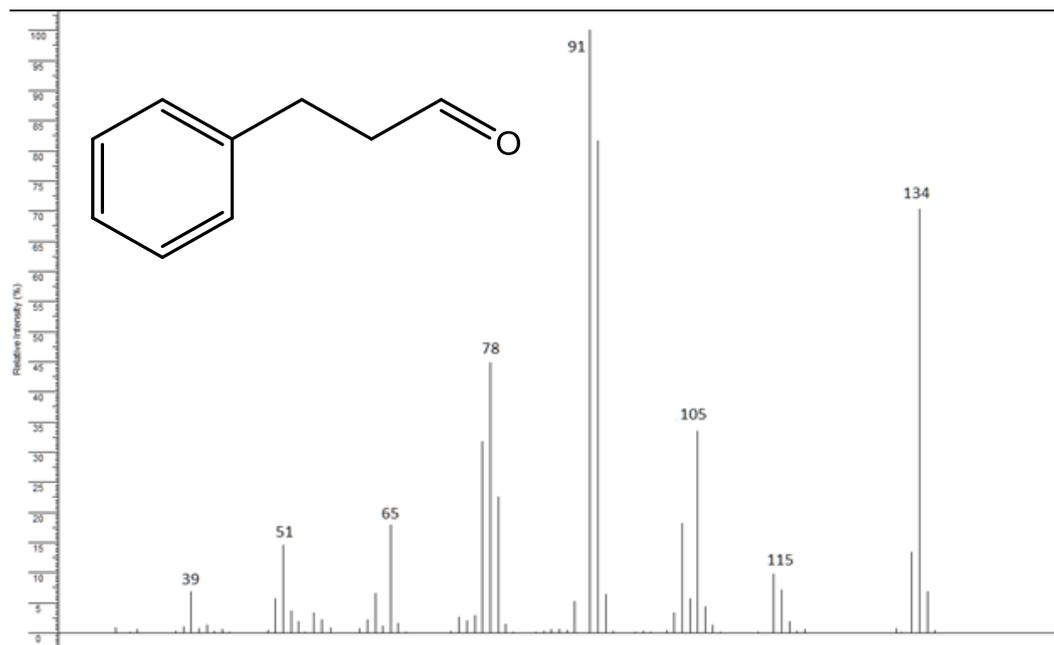


Рисунок 55. Масс-спектр 3-фенилпропаналя.

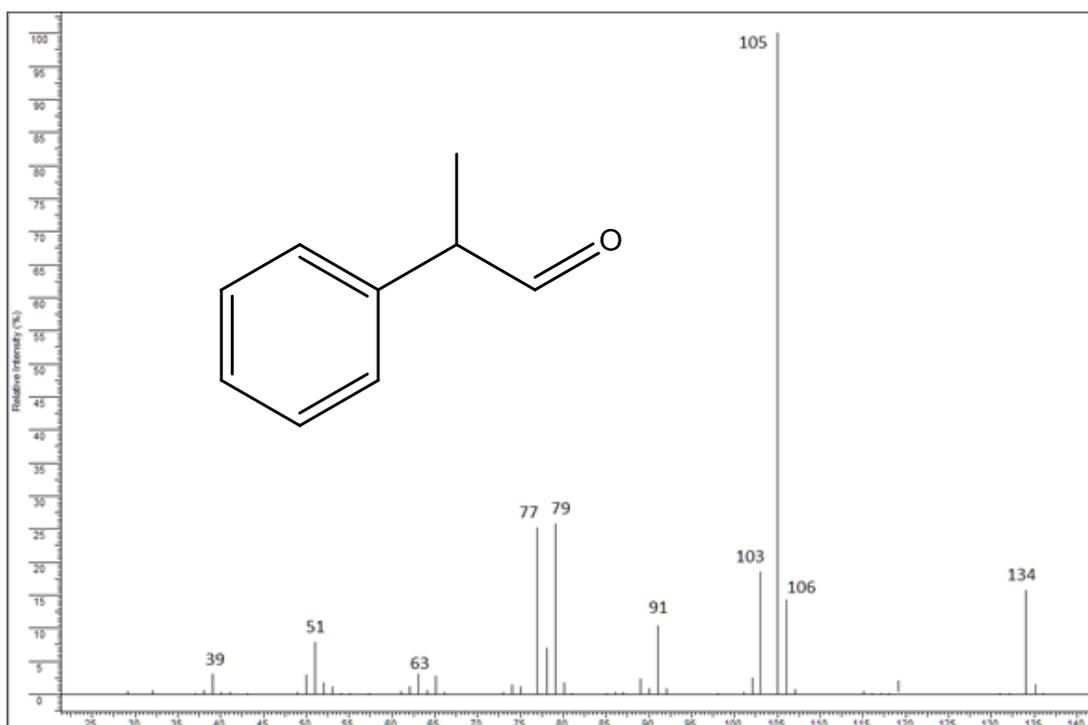


Рисунок 56. Масс-спектр 2-фенилпропаналя.

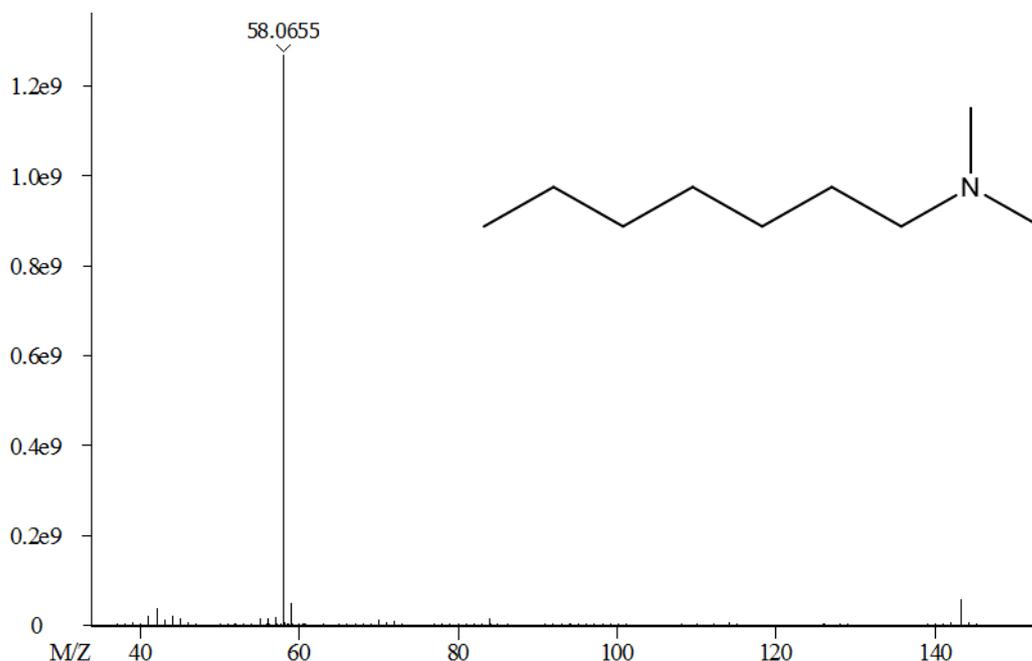


Рисунок 57. Масс-спектр диметилгептиламина.

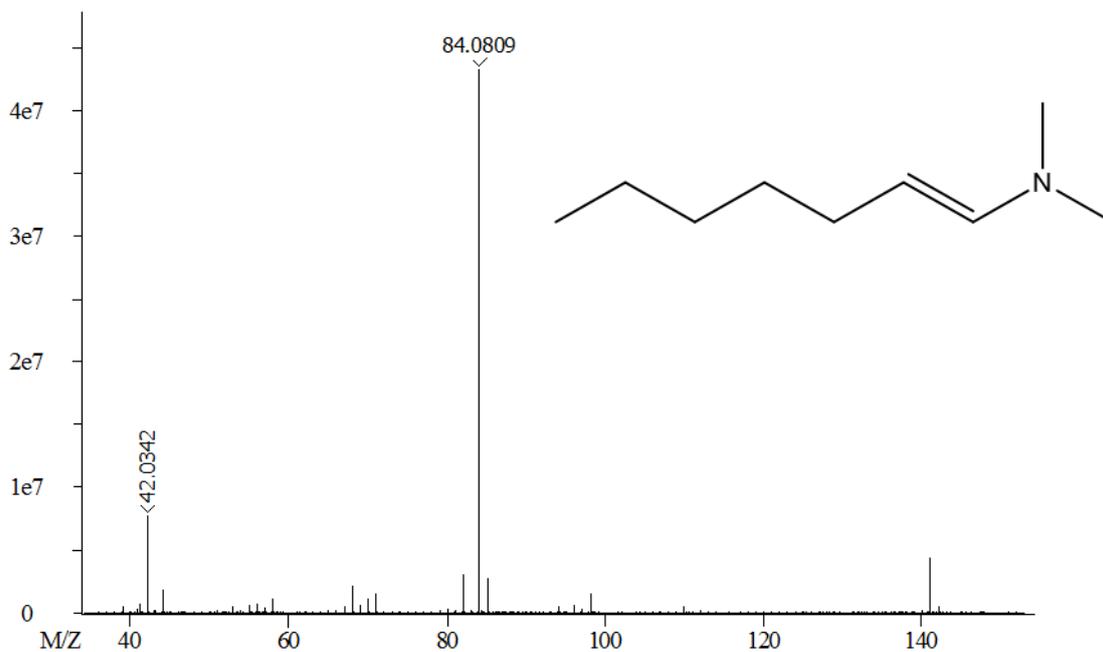


Рисунок 58. Масс-спектр N,N-диметил-гепт-1-ен-1-амина.

Для идентификации продуктов гидроформилирования-гидрирования тримеров пропилена были проведены модельные эксперименты по их гидроформилированию (3.5 мг Rh(асас)(CO)₂, 1 мг трифенилфосфина, 1 мл тримеров пропилена, 4 мл толуола, 140 °С, 7.5 МПа синтез-газа (CO:H₂ = 1:1), 8 часов) и гидроформилированию-гидрированию (после аналогичной процедуры, добавляли 1 мл N-метилпирролидина (N : Rh около 700:1) и при условиях 110 °С и 7.5 МПа синтез-газа (CO:H₂ = 1:1) проводили реакцию еще в течение 10 часов). Полученные смеси, а также исходную смесь тримеров пропилена анализировали

методом ^1H ЯМР-спектроскопии (Рисунок 53), при помощи которой было показано, что основными продуктами в первом случае являлись альдегиды, а во втором – спирты. Были установлены времена удерживания основных продуктов при использовании стандартной методики ГЖХ в обоих случаях, впоследствии использованные при анализе реакционных смесей.

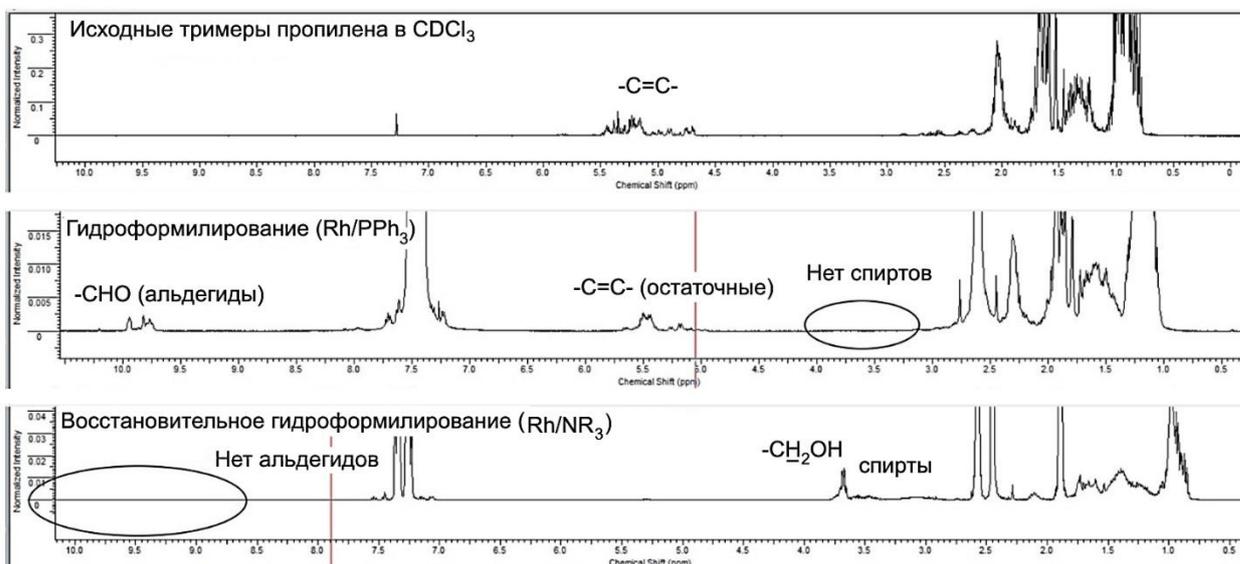


Рисунок 59. Спектры ^1H ЯМР тримеров пропилена, продуктов их гидроформилирования и гидроформилирования-гидрирования.

3.4. Получение катализаторов

Ацетилацетонат дикарбонил родия $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$

Ацетилацетонат дикарбонил родия синтезировали по методике, описанной в работе [218]. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещали 1.07 г $\text{RhCl}_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (0.35 ммоль) и 20 мл диметилформаида, после чего добавляли 4 мл (39 ммоль) свежеперегнанного ацетилацетона. Раствор кипятили 30 минут. Далее содержимое колбы охлаждали до комнатной температуры и разбавляли 50 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали водой и спиртом. Полученный комплекс перекристаллизовывали из гексана. При медленном охлаждении из раствора выделялись длинные иглы с характерным красно-зеленым дихроизмом. Выход продукта – 0.74 г (77% от теоретического), $T_{\text{пл.}}$ 154-155°C. В ИК-спектре присутствуют интенсивные полосы поглощения 2085, 1987 cm^{-1} . Литературные данные: $T_{\text{пл.}}$ 155°C. ИК, cm^{-1} : 2083, 1987 [73].

Получение фазы Rh/TEOA

В круглодонную колбу на 25 мл, снабжённую магнитной мешалкой, помещали 20 мг ацетилацетоната дикарбонила родия и 10 г триэаноламина [219]. Колбу помещали в масляную баню, смесь перемешивали при 70°C в течение 4 часов. При этом происходило

полное растворение кристаллов $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ в триэтаноламине, и образовывался вязкий прозрачный раствор ярко-желтого цвета.

Получение катализаторов PU-1, PU-0.5 и PU-2

Ацетилацетонат дикарбонил родия (20 мг) растворяли в триэтаноламине (5 г) при нагревании (65°C) и перемешивании в течение 5 часов. Необходимую массу полученного вязкого раствора (0.16, 0.33 или 0.66 г для PU-1, PU-0.5 и PU-2, соответственно) смешивали с 10 мг лаурилсульфата, 40 мкл дистиллированной воды и 10 мг 1,4-дiazдбицикло[2,2,2]октана в ДМФА (2 мл), затем при перемешивании добавляли 0.6 мл 1,6-диизоцианатогексана. Смесь перемешивали 10 минут, после чего выливали в избыток дистиллированной воды. При этом формировался осадок белого цвета, который фильтровали при пониженном давлении, промывали водой и метанолом, а затем сушили на роторном испарителе. Масса полученного катализатора в форме порошка белого цвета составила 364 мг.

Метилирование полиэтиленimina

Методика метилирования полиэтиленimina была разработана на основе приведенной в работе [220]. К 5 г PEI-600 добавили 20 мл формальдегида (37% водный раствор) и 20 мл муравьиной кислоты. Смесь перемешивали при кипячении с обратным холодильником в течение 8 часов, далее 16 часов при комнатной температуре. После завершения реакции к полученной смеси добавляли избыток водного раствора NaOH. Полученная смесь приобретала оранжевый цвет. Ее переносили в делительную воронку и оставляли на 1 день, в результате чего происходило расслоение смеси. Верхний слой, представляющий собой вязкую жидкость характерного оранжевого цвета – продукт реакции – отделяли от водной фазы на делительной воронке. Выход составил 4.5 г.

Получение фазы Rh/PEI-Me

В круглодонную колбу на 10 мл помещали 1.2 г PEI-Me и 10 мг $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, перемешивание вели в масляной бане при 65°C в течение двух часов [221]. В результате $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ полностью растворялся, и образовывался вязкий прозрачный темно-оранжевый раствор.

Синтез материалов BP-1- NMe₂ и WP-1- NMe₂

В круглодонную колбу на 25 мл, снабженную обратным холодильником и якорем магнитной мешалки, помещали 0.6 г материала BP-1 или WP-1, колбу помещали в баню с холодной водой (около 15°C) и добавляли в нее последовательно смесь муравьиной кислоты (3 мл, 95%) и воды (0.3 мл) и водный раствор формальдегида (3 мл). Смесь перемешивали в течение 15 минут, затем убирали водяную баню и кипятили с обратным холодильником 7 часов. Далее смесь перемешивали без нагрева еще 12 часов. После

реакции смесь центрифугировали, декантировали жидкую фазу и промывали твердое вещество метанолом (2×10 мл) с промежуточным отделением центрифугированием. Далее посредством суспендирования в хлористом метилена вещество переносили в круглодонную колбу и высушивали на роторном испарителе. В обоих случаях полученные вещества имели вид белых порошков. Выход ВР-1- NMe₂ составил 0.49 г, а WР-1- NMe₂ – 0.46 г.

Получение катализаторов на основе материалов ВР-1 и WР-1 и их метилированных производных

В круглодонную колбу объемом 25 мл помещали 0.40 г материала ВР-1, WР-1, ВР-1-NMe₂ или WР-1-NMe₂, 95 мг Rh(acac)(CO)₂ и 5 мл хлористого метилена [222]. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. Для всех материалов, кроме ВР-1, наблюдалось постепенное изменение цвета смеси с желтого на коричневый. После реакции, смеси центрифугировали, дважды промывали полученное твердое вещество свежими порциями хлористого метилена по 10 мл, переносили в круглодонную колбу и высушивали на роторном испарителе. В процессе высушивания вещества приобретали более светлый оттенок. Цвета полученных катализаторов, а также их массы приведены в Таблице 5.

Таблица 5. Синтезированные катализаторы на основе гибридных материалов ВР-1 и WР-1.

Исходный материал	Название катализатора	Цвет (после высушивания)	Масса, г
ВР-1	K _R	желтый	0.37
WР-1	K _S	желтый	0.37
ВР-1- NMe ₂	K _N	светло-коричневый	0.36
WР-1- NMe ₂	K _W	желтый	0.35

3.5. Методики проведения каталитических экспериментов

Гомогенное гидроформилирование и гидрирование жидких субстратов

Реакции проводились в стальных автоклавах с кварцевым вкладышем-пробиркой. После добавления в пробирку необходимого количества родиевого прекурсора (Rh(acac)(CO)₂), растворителя, субстрата и лиганда в пробирку помещали якорь магнитной мешалки. Далее пробирку обматывали слоем фольги для более плотного примыкания к стенкам автоклава, а также прикрывали сверху перфорированной круглой пластинкой из тефлона, закрепляя ее на пробирке лентой ФУМ. Пробирку помещали в автоклав, герметизировали его, продували синтез-газом, накачивали синтез-газ до необходимого

давления, помещали автоклав в печь и вели реакцию при заданной температуре и перемешивании со скоростью 700 об/мин. После реакции, автоклав охлаждали до комнатной температуры, открывали, извлекали из него кварцевую пробирку и добавляли в нее внутренний стандарт. Далее смесь перемешивали на магнитной мешалке около 30 с и анализировали методом ГЖХ. Реакции проводили до двух сходящихся результатов (разница менее 7%), итоговым результатом считались средние арифметические значения выходов продуктов в таких экспериментах.

Расчет TOF

В ряде случаев активность каталитических систем выражали через частоту оборотов реакции (turnover frequency, TOF). Данная величина рассчитывалась для процессов образования конкретных продуктов как отношение количества образовавшегося продукта (моль) к количеству родия (моль) в единицу времени:

$$TOF, \text{ч}^{-1} = \frac{v_{\text{продукта}}}{t, \text{ч} \times v_{Rh}}$$

Реакции в условиях двухфазного катализа

Реакции также проводили в стальных автоклавах с кварцевым вкладышем-пробиркой. Пробирки предварительно взвешивали, а затем добавляли полярную родийсодержащую фазу (Rh/ТЕОА или Rh/PEI-Me) нужной массы. Количество фазы оценивалось именно по массе, поскольку как этаноламины, так и полиэтиленимин являются вязкими жидкостями, в связи с чем их точная дозировка по объему затруднена. Далее добавлялись необходимые объемы растворителей и субстрата, и реакция проводилась по ранее описанной процедуре. После разгерметизации автоклава, пробирку извлекали, ждали полного расслоения двухфазной системы и отделяли неполярный слой, который далее исследовали методом ГЖХ. В случае экспериментов по многократному использованию, к оставшейся в пробирке полярной фазе добавляли необходимое количество неполярного растворителя и субстрата и проводили следующую реакцию в тех же условиях.

Реакции с твердыми катализаторами на основе материалов ВР-1 и WР-1

В автоклав объемом 20 мл (без кварцевого вкладыша) помещали навеску катализатора и необходимые объемы субстрата и растворителя, а также якорь магнитной мешалки. Автоклав герметизировали, продували синтез-газом и накачивали синтез-газ до необходимого давления, а затем помещали в предварительно нагретую до нужной температуры силиконовую баню и вели реакцию в течение указанного времени. После реакции, автоклав охлаждали до комнатной температуры, открывали и помещали в центрифугу. После центрифугирования, жидкость отделяли и анализировали методом

ГЖХ. Для испытаний катализатора в серии повторных экспериментов, в автоклав наливали 2 мл растворителя (того же, в котором проводили реакцию), перемешивали, и смесь снова подвергали центрифугированию. Промывочный раствор отделяли и добавляли новые порции растворителя и субстрата, далее реакцию вели по ранее описанной методике.

Гомогенное гидроформилирование-гидрирование этилена

Гидроформилирование-гидрирование этилена производилось непосредственно в автоклаве (без кварцевого вкладыша). В автоклав добавляли фазу Rh/PEI-Me и толуол, после чего его герметизировали, продували синтез-газом и закачивали необходимое количество этилена и синтез-газа. Количество этилена контролировали по изменению массы автоклава до и после его добавления. После проведения реакции, автоклав открывали, добавляли внутренний стандарт (гептан), перемешивали и анализировали смесь методом ГЖХ, отбирая пробу непосредственно из автоклава. После этого, автоклав подсоединяли к термостату, заполненному силиконовым маслом, и присоединяли дефлегматор через переходник. В обмотку переходника вставляли иглу, подсоединенную к камере с аргоном. Дефлегматор соединяли с прямым холодильником с закрепленным аллонжем. Далее перегонку вели при температуре 130°C и в токе аргона. Её останавливали, когда в автоклаве оставалось около 20% от исходного объема жидкости. Оставшуюся жидкость и дистиллят также анализировали методом ГЖХ. К остатку добавляли толуол до общего объема 10 мл, автоклав закрывали, продували синтез-газом и закачивали новые порции синтез-газа и этилена.

4. Обсуждение результатов³

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

Реакцию гидроформилирования-гидрирования, катализируемую комплексами родия в присутствии третичных аминов, изучают с 1970х годов [166,167], однако подавляющее большинство исследований было сосредоточено на определении закономерностей тандемного процесса в целом, тогда как для более глубокого понимания функционирования систем данного типа интересно изучить закономерности каждой стадии в отдельности; помимо получения более точных фундаментальных сведений, такое исследование может способствовать более тонкой настройке тандемного процесса. Следует упомянуть три работы группы японских ученых [223–225], опубликованные в 70-80х годах прошлого века, посвященных реакции гидрирования альдегидов в системах данного типа, однако в двух из них основное внимание уделено специфической реакции гидрирования α,β -ненасыщенных альдегидов [223,225], а в работе [224] рассмотрены только несколько наиболее базовых закономерностей гидрирования бензальдегида.

На Рисунке 60 приведена подробная схема реакций, происходящих при тандемном гидроформилировании-гидрировании высших олефинов. Помимо целевой последовательности реакций гидроформилирование олефина – гидрирование альдегида, в системах Rh/NR₃ чаще всего наблюдается активная изомеризация положения двойной связи олефина, при этом, как правило, образующиеся интернальные олефины также вступают в реакцию гидроформилирования. В качестве побочного процесса может протекать и реакция гидрирования олефинов с образованием предельных углеводородов; эти продукты в

³ При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующих публикаций автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

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. – V. 623. – P. 118266.
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. – V. 516. – P. 112010.
3. 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.
4. 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. – V. 428. – P. 115194.

значительном количестве встречаются при использовании синтез-газа с повышенным содержанием водорода ($H_2:CO = 2:1$ и более), тогда как в случае соотношения $CO:H_2 = 1:1$ их содержание в смеси даже после длительной реакции обычно остается на уровне $<5\%$. Действительно, показано, что в присутствии синтез-газа системы Rh/NEt_3 достаточно селективны в гидрировании альдегидных групп по отношению к гидрированию связей $C=C$. Так, коричный спирт может быть получен из коричневого альдегида с селективностью $>80\%$, причем эта селективность обеспечена присутствием в системе монооксида углерода: воздействие чистого водорода в схожих условиях дает 96%-ную селективность по 3-фенилпропанолу [223]. В связи с этим, для исследования обеих стадий мы использовали синтез-газ с соотношением $CO:H_2 = 1:1$.

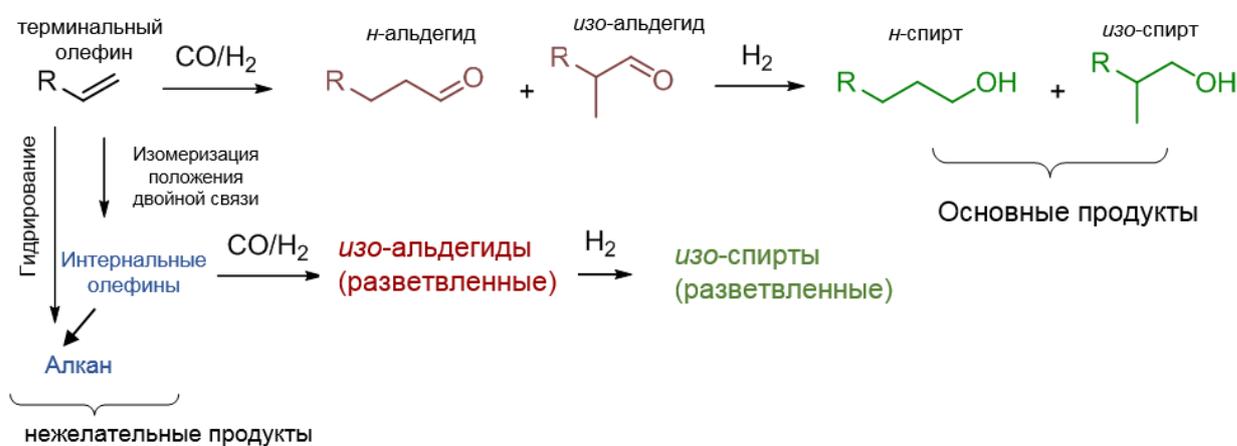


Рисунок 60. Схема реакции тандемного гидроформилирования-гидрирования олефинов и сопровождающих ее побочных процессов.

Ранее было продемонстрировано, что на выходы спиртов в тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования влияют как стерические, так и электронные свойства лигандов [172]. Первым вопросом, исследованным в настоящей работе, было влияние строения азотсодержащего лиганда (Рисунок 61) на отдельные стадии гидроформилирования олефинов и гидрирования альдегидов. Результаты этих опытов представлены на Рисунках 62-63. Условия намерено подобраны таким образом, чтобы можно было оценить разницу между системами с различными лигандами, поэтому, например, в опытах по изучению гидроформилирования мы не стремились получить высокие выходы спиртов: их отсутствие в конечной смеси не свидетельствует об отсутствии активности той или иной системы в тандемном процессе.

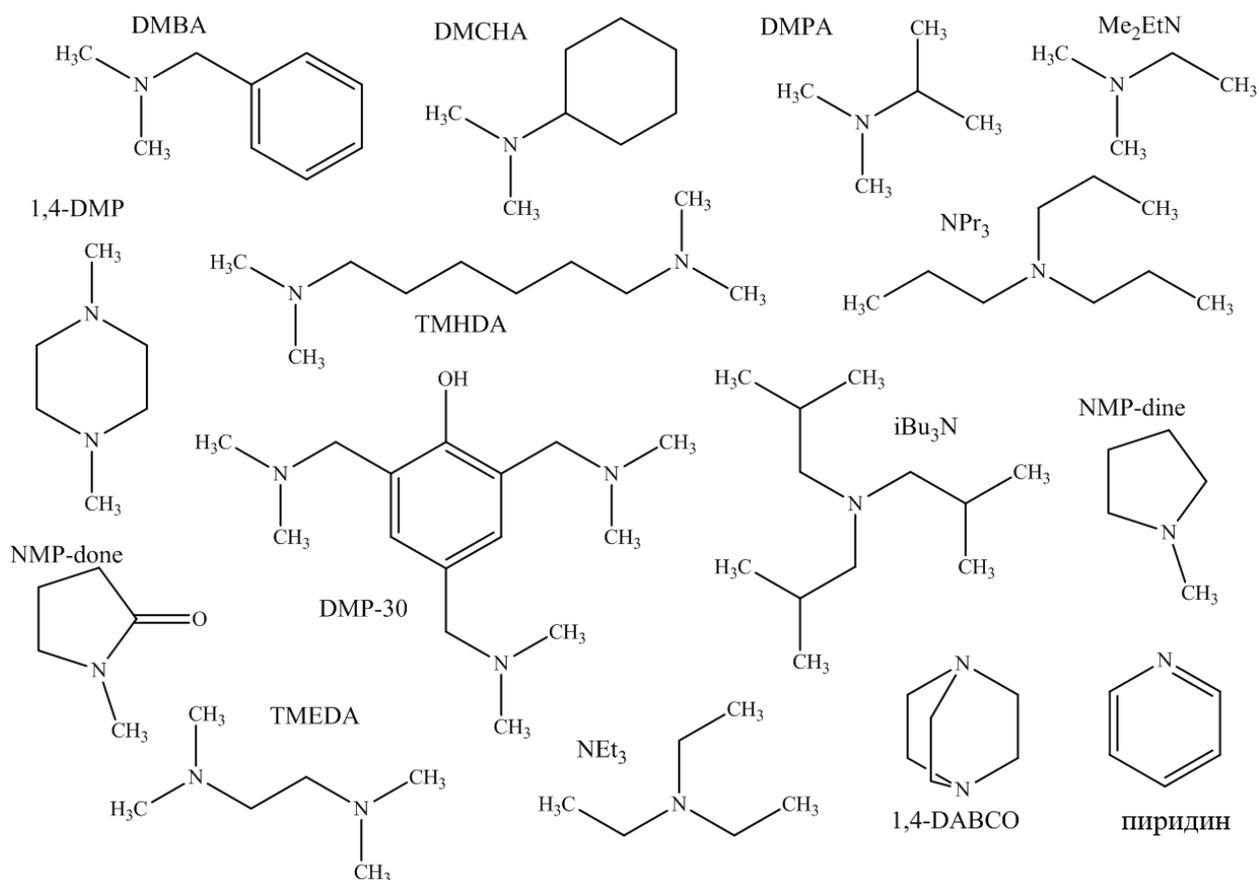


Рисунок 61. Структуры использованных азотсодержащих лигандов.

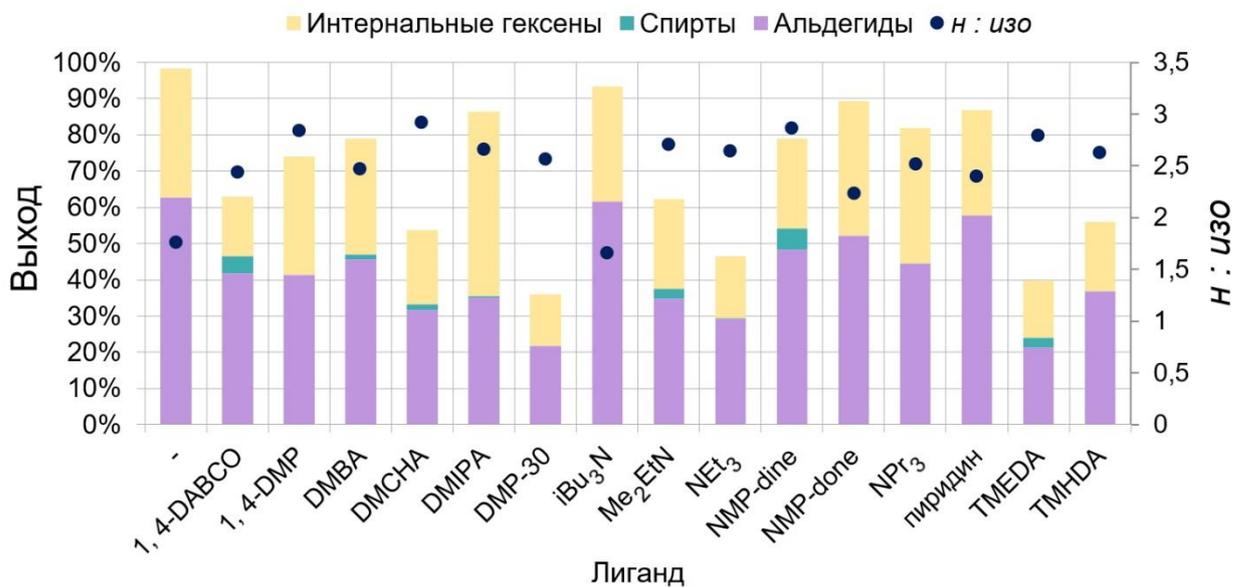


Рисунок 62. Гидроформилирование гексена-1 в системах Rh/N-лиганд с лигандами различного строения. Условия: Rh(асас)(CO)₂ 1 мг, гексен-1 0.5 мл, N : Rh = 470 : 1, толуол 4-х мл (х – объем лиганда), 90 °С, 4.5 МПа (CO:H₂ = 1:1), 1.5 ч.

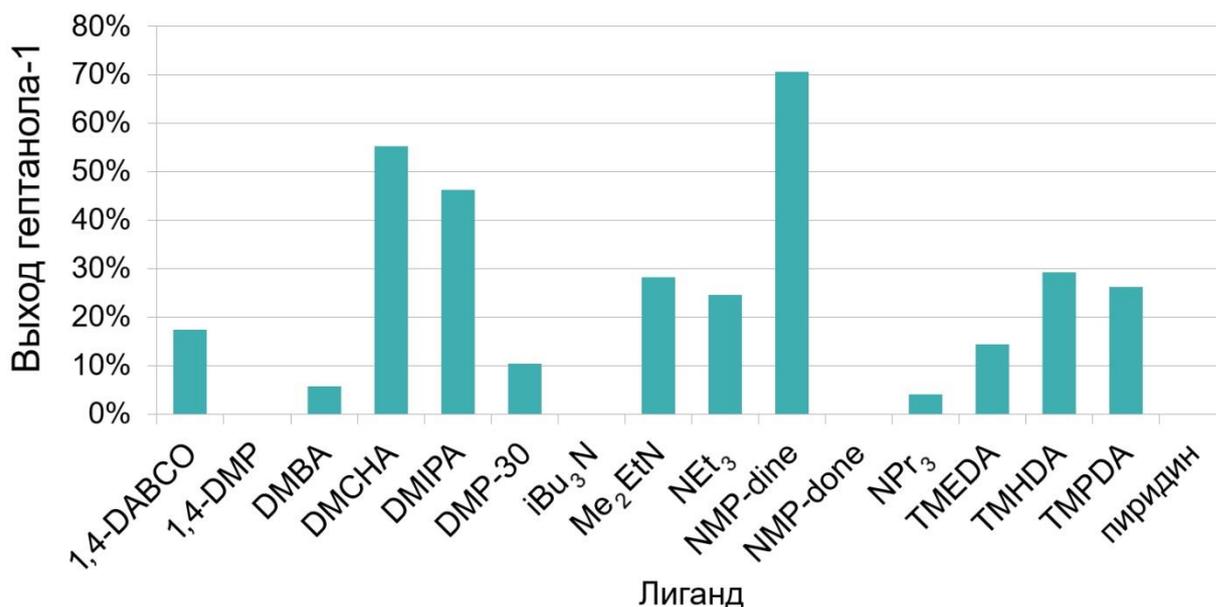


Рисунок 63. Гидрирование гептаноля в системах Rh/N-лиганд с лигандами различного строения. Условия: Rh(асас)(CO)₂ 1 мг, гептаноаль 0.47 мл, N : Rh = 470:1, толуол 4-х мл (х – объем лиганда), 90 °С, 3 МПа (СО:Н₂ = 1:1), 1.5 ч.

Как видно из Рисунка 62, в изучаемых условиях присутствие большинства азотсодержащих лигандов понижает активность системы в реакции гидроформилирования, что вступает в противоречие с утверждением авторов работы [169], которые, однако, на наш взгляд не приводят достаточных эмпирических оснований для такого вывода. 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, однако соотношение *n:изо* в этих случаях несколько увеличилось. Из аминов, промотирующих гидрирование альдегидов, наименьшее влияние на общий выход оксигенатов оказал N-метилпирролидин (NMP-dione), в реакции с ним также образовалось наибольшее количество спиртов.

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-dione при меньших временах реакции (Рисунок 64).

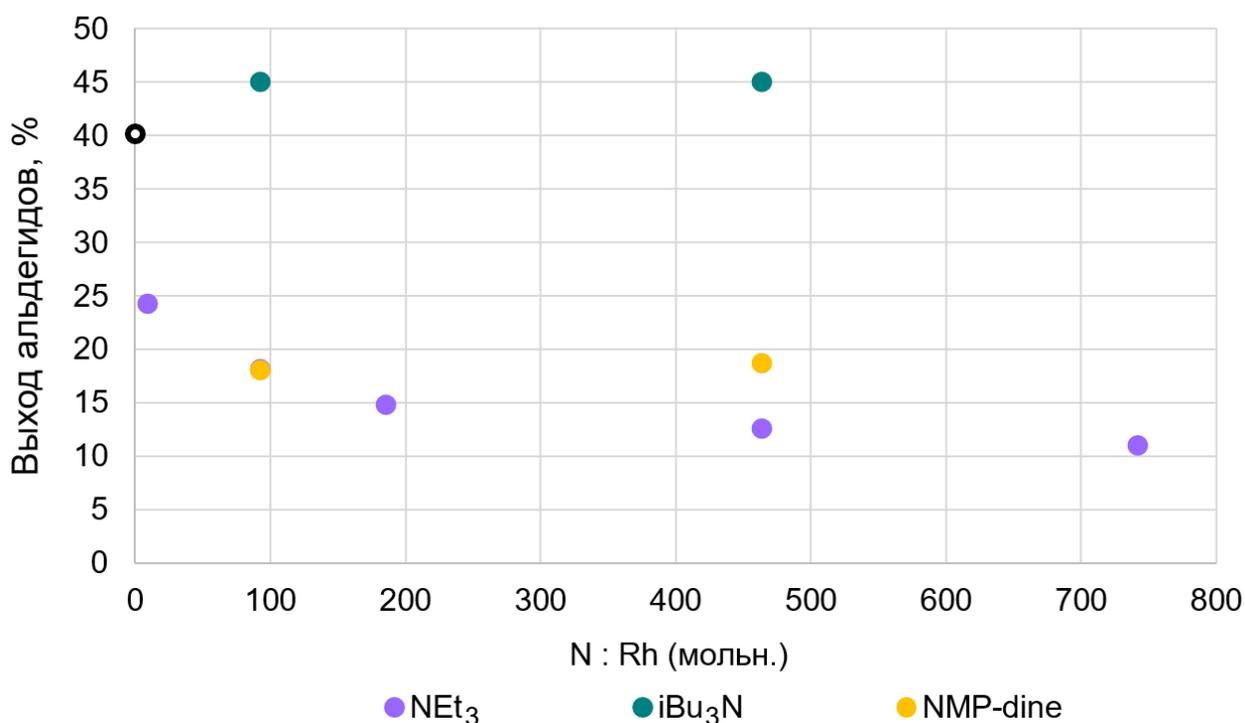


Рисунок 64. Гидроформилирование гексена-1 при различных соотношениях N : Rh. Условия: Rh(acac)(CO)₂ 1 мг, гексен-1 0.4 мл, толуол 4-х мл (x – объем лиганда), 90°C, 4.5 МПа (CO:H₂ = 1:1), 1 ч.

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 (значение N : Rh = 9:1 соответствует добавлению 5 мкл NEt₃). 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. При этом (Рисунок 63) триизобутиламин, будучи третичным амином, не промотирует реакцию гидрирования альдегида в исследованных условиях, что служит дополнительным свидетельством его достаточно слабого взаимодействия с родием.

Ранее отмечалось, что повышенная электронная плотность на металлоцентре способствует увеличению выходов спиртов в тандемном гидроформилировании-гидрировании [164]. Наши данные указывают на то, что в системах Rh/N-лиганд этот фактор оказывает существенное влияние на стадию гидрирования альдегидов. Так, в присутствии N-метилпирролидона и пиридина, которые характеризуются более низкой электронной плотностью на атомах азота по сравнению с аминами, гидрирования гептаноля не происходило. Активность же систем с третичными аминами в гидрировании альдегида явно коррелирует с их основностью (Рисунок 65), которая в некотором приближении может использоваться в качестве величины, отражающей их электронные свойства.

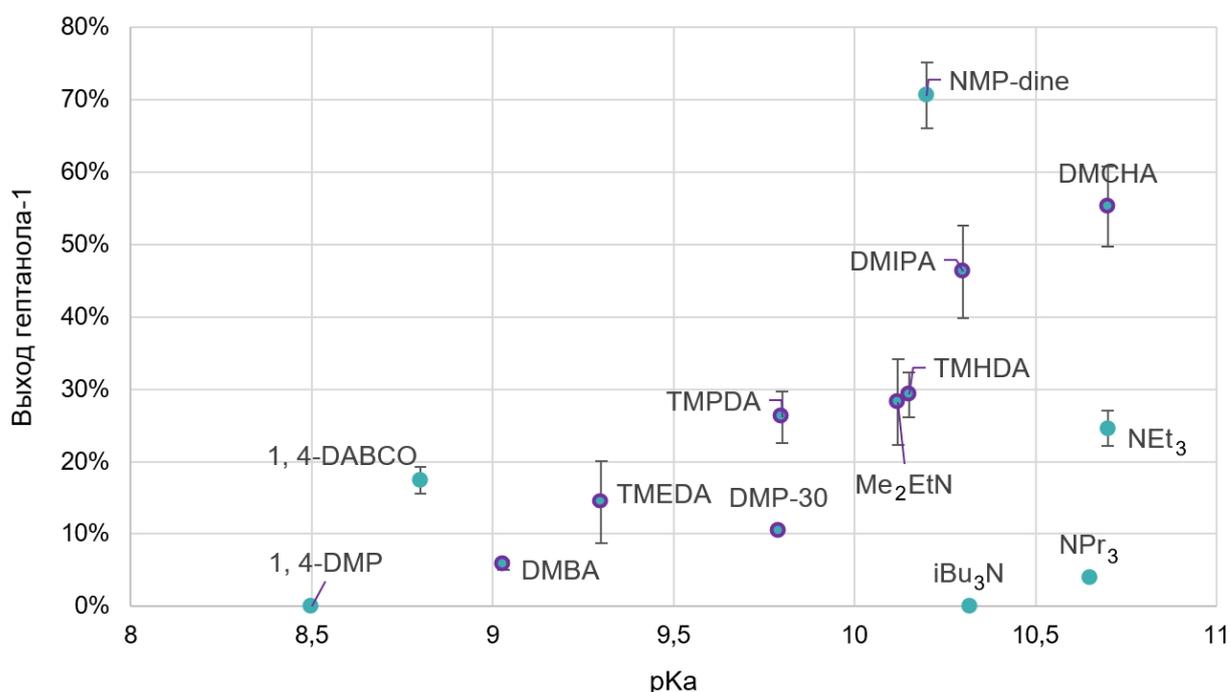


Рисунок 65. Сопоставление активности систем Rh/третичный амин в гидрировании гептаноля и констант кислотности аминов.

Если рассматривать только диметиламины, использованные в этой серии (на Рисунке 65 точки обведены фиолетовым цветом), то корреляция становится близка к линейной. Стерический фактор, однако, также играет роль в процессе гидрирования альдегидов: так, в ряду *i*Bu₃N – NPr₃ – NEt₃, внутри которого активность также возрастает с увеличением основности, выходы гидрирования ниже, чем можно было бы ожидать исходя из их высоких значений pKa, обусловленных сильным 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. Следует отметить, что в ряду TMHDA – TMPDA – TMEDA, напротив, с увеличением длины углеродной цепи

линейного радикала выход спирта снижался, что полностью соответствует именно понижению основности в ряду: поскольку во всех этих соединениях два других заместителя у атома азота – метильные группы, в данном случае разница в пространственных затруднениях взаимодействия родия с азотом менее существенна. 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 (Рисунок 66). В ряду $i\text{Bu}_3\text{N} - \text{NPr}_3 - \text{NEt}_3$ активность в этой реакции, напротив, возрастала, по-видимому, отражая ослабление взаимодействия родия с азотом.

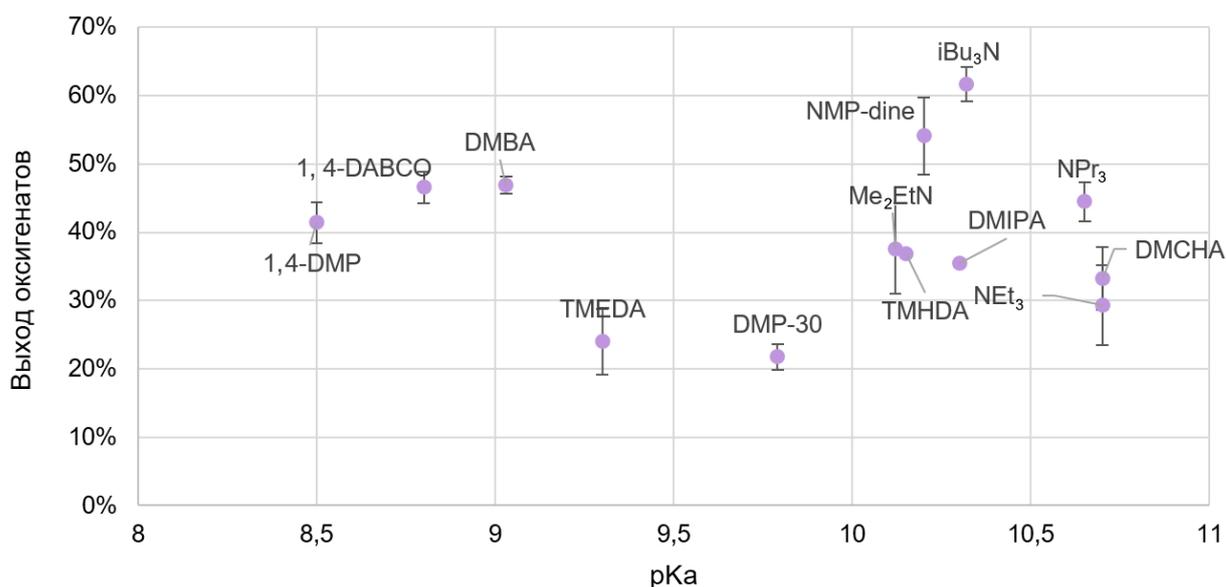
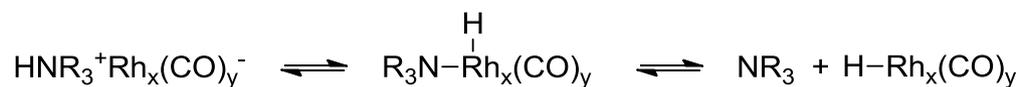


Рисунок 66. Сопоставление активности систем Rh/третичный амин в гидроформилировании гексена-1 и констант кислотности аминов.

На Рисунке 67 показана зависимость выходов альдегидов в гидроформилировании гексена-1 и спирта в гидрировании гептанала в системе Rh/NEt₃ от растворителя. Растворители расположены в порядке увеличения их полярности [226]. Зависимости имеют различный характер: если выход гидроформилирования последовательно уменьшается с ростом полярности растворителя (наши данные также подтверждают, что в изопропанол гидроформилирование идет медленнее, чем в толуоле, и без добавления амина – выходы альдегидов 25% и 40%, соответственно), то для гидрирования как неполярный гексан, так и полярный изопропанол не являются оптимальными: наиболее высокие выходы наблюдались в толуоле и 1,4-диоксане. Это может быть связано с участием в ранее упомянутом (разд. 2.3.1.1) равновесии



ионных комплексов, стабильность которых зависит от полярности среды, а также с влиянием растворителя на кластеризацию родия, к которой, как будет обсуждаться далее, реакция гидрирования альдегида может быть весьма чувствительна.

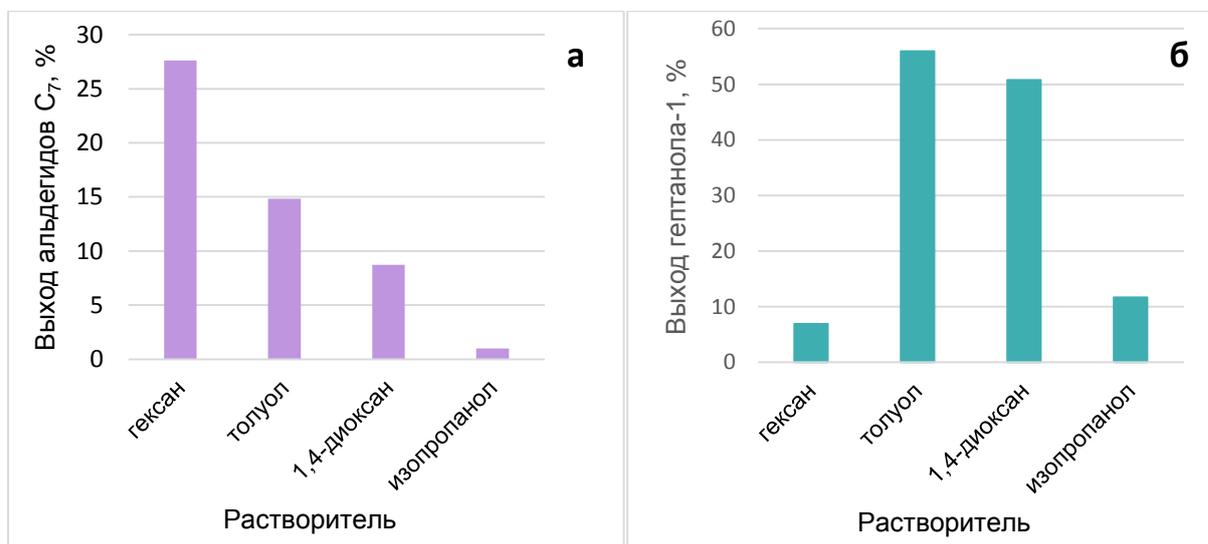


Рисунок 67. Гидроформилирование гексена-1 (а) и гидрирование гептанола (б) в системе Rh/NEt₃ в различных растворителях. Условия: а) Rh(асас)(CO)₂ 1 мг, гексен-1 0.4 мл, триэтиламин 0.1 мл, растворитель 3.9 мл, 90°C, 4.5 МПа (СО:Н₂ = 1:1), 1 ч; б) Rh(асас)(CO)₂ 1 мг, гептанола 0.2 мл, триэтиламин 0.25 мл, растворитель 2 мл, 90°C, 3 МПа (СО:Н₂ = 1:1), 1 ч.

Из полученных данных можно сделать вывод, что для тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования оптимальны среды средней полярности. На первый взгляд, он противоречит результатам, полученным в работе [172], где наиболее высокие выходы тандемного процесса наблюдались в полярных ацетонитриле и метаноле, однако в тех экспериментах использовались существенно более высокие, чем в настоящей работе, концентрации триэтиламина (>50% объема), который, будучи малополярным, также влиял на общую полярность среды.

Во многих работах [167,172,178] при помощи физико-химических методов анализа было установлено присутствие в системах Rh/NR₃ карбонильных полиядерных кластеров родия, образующихся в условиях реакции, менее характерных, например, для малоактивных в гидрировании альдегидов родий-триарилфосфиновых систем, однако роль этих кластеров в тандемном процессе не была определена с достаточной ясностью. В связи с этим, мы провели серию опытов (Рисунок 68), направленную на изучение зависимости активности системы Rh/NEt₃ в гидрировании гептанола от концентрации родия (а),

триэтиламина (б) и обоих этих компонентов с сохранением постоянного соотношения Rh : N (в). Ранее было установлено, что реакция гидрирования альдегидов в такой системе имеет нулевой порядок по субстрату [224], что подтверждается нашими собственными наблюдениями и, с учетом достаточно небольшого снижения давления за счет поглощения водорода (около 0.1 МПа (20°C) при полном превращении 0.3 мл альдегида в спирт) дает возможность сравнивать скорости образования гептанола-1 при различных значениях конверсии.

Для данной серии опытов было принято решение использовать смесь растворителей (толуола и изопропанола), поскольку при больших концентрациях родия в чистом толуоле наблюдалось выпадение темного мелкодисперсного осадка, которое снижало концентрацию родия в растворе на неопределенную величину. Осадок был хорошо растворим в более полярных растворителях, например, в ацетоне, с образованием темно-фиолетового раствора. Несколько попыток охарактеризовать данный осадок методами физико-химического анализа не привели к успеху ввиду его достаточно низкой устойчивости в комнатных условиях. Растворимость и цвет позволяют предположить, что он содержит полиядерный карбонильный комплекс типа $[\text{NEt}_3\text{H}]^+[\text{Rh}_x(\text{CO})_y]$. По-видимому, тот же темно-фиолетовый осадок наблюдали авторы работы [177], которые использовали его низкую растворимость в толуоле и высокую – в ацетоне для выделения родия из реакционной смеси методом колоночной хроматографии, однако структурные данные о нем в работе также отсутствуют. При проведении реакции с системами Rh/NR₃ в смеси толуола и изопропанола мы не наблюдали выпадения осадка даже при высоких концентрациях родия.

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 несколько 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 [227]. 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.

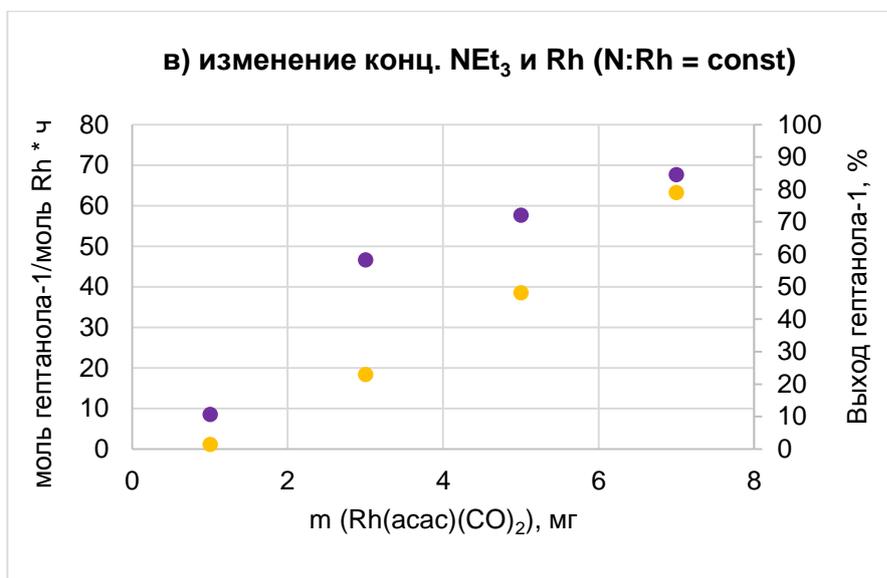
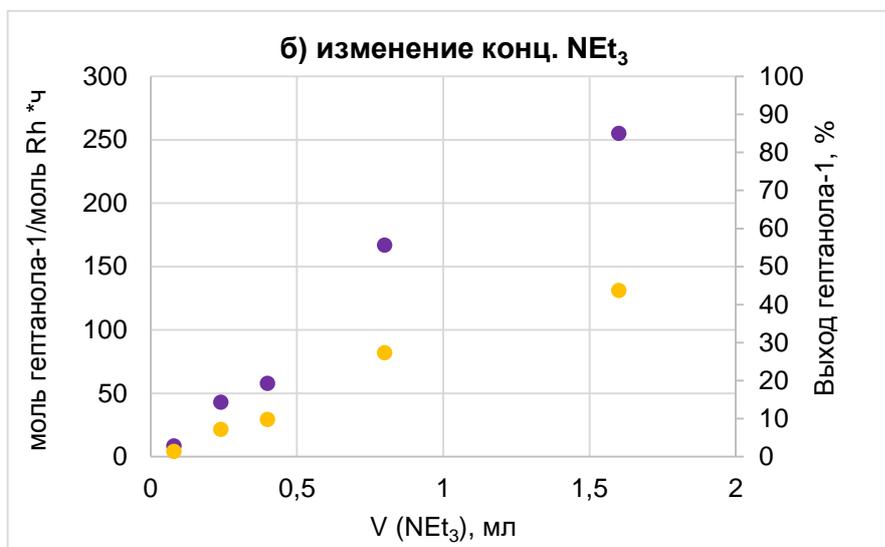
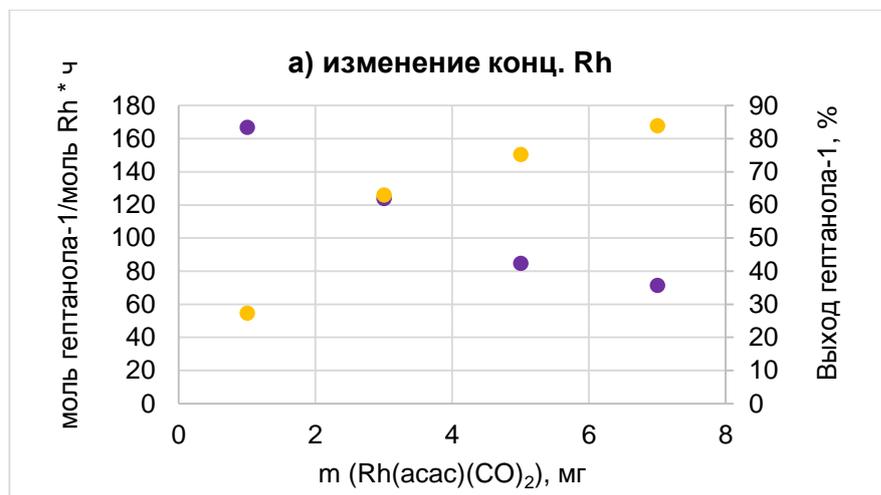


Рисунок 68. Гидрирование гептаноля при различных концентрациях родия и триэтиламина. ● Удельная активность в пересчете на атом родия, ● Выход гептанола-1. Условия: гептаноаль 0.3 мл, толуол 3-х мл (x – объем триэтиламина), изопропанол 2 мл, 90°C, 3 МПа ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$), 1 ч; а) NEt_3 0.8 мл; б) $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 1 мг; в) $\text{N}:\text{Rh} = 150:1$.

При этом повышение концентрации родия вместе с увеличением концентрации амина (Рисунок 68в) приводит к росту удельной активности, что в рамках данного рассуждения можно было бы объяснить тем, что амин способен препятствовать образованию полиядерных родиевых кластеров. Повышение концентрации амина при постоянной концентрации родия в данных условиях также ускоряет реакцию гидрирования (Рисунок 68б). С определенной долей условности, т.к. мы имеем дело не с начальными скоростями, из данных, представленных на Рисунках 68а и 68б, можно оценить порядки реакции гидрирования по родию и амину как 0.6 и 1.3, соответственно.

Интересной особенностью реакции гидрирования альдегидов в системах типа Rh/NR₃ в присутствии синтез-газа является зависимость выхода этой реакции от температуры: она, как видно из Рисунка 69, проходит через максимум, в данном случае наблюдавшийся при температуре около 100°C.

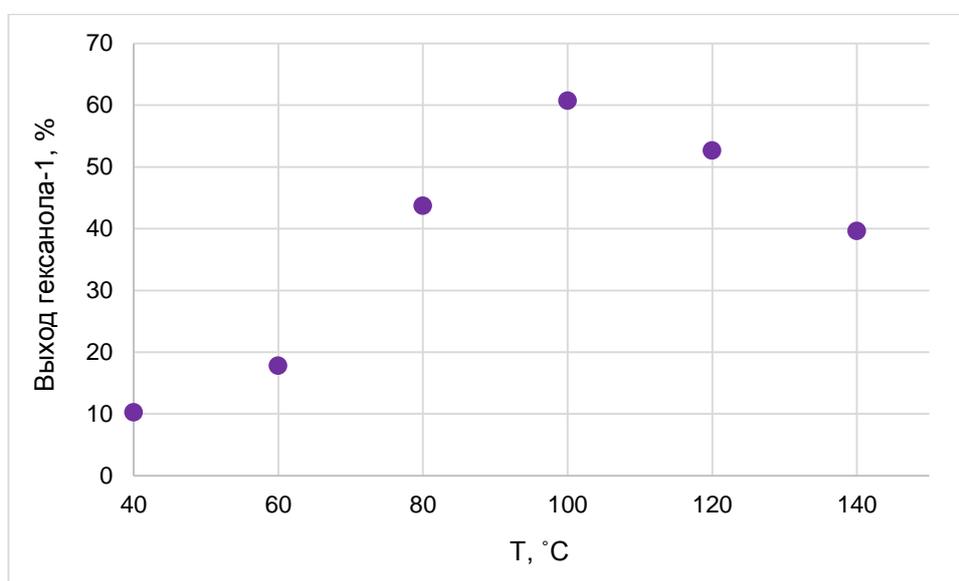


Рисунок 69. Гидрирование гексанола при различных температурах. Условия: Rh(асас)(CO)₂ 1 мг, гексанола 0.26 мл, ДМСНА 0.27 мл, толуол 3.7 мл, 3 МПа (CO:H₂ = 1:1), 1 ч.

Ранее [172] сообщалось о снижении выходов спиртов в тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования октена-1 в гомогенной системе Rh/NEt₃ при повышении температуры от 100 до 120°C, при этом авторы работы [172] сопоставляли эти результаты с изменениями спектров ¹H ЯМР при повышенном давлении в области отрицательных химических сдвигов, где регистрируются сигналы гидридных протонов: при повышении температуры наблюдалось появление нового сигнала, по-видимому, соответствующего образованию нового гидридокарбонильного комплекса. Эти данные в совокупности с данными, отображенными на Рисунке 69, позволяют выдвинуть предположение, что этот комплекс неактивен либо малоактивен в реакции гидрирования

альдегидов. Авторы работы [172] указывают на то, что, хотя полученные ими спектры обладают недостаточно высоким качеством чтобы однозначно это утверждать, новый сигнал, возникающий при высоких температурах, является мультиплетом, соответствующим полиядерному комплексу. Это хорошо согласуется с нашими предположениями о более низкой активности кластеров в гидрировании альдегидов.

В Таблице 6 показаны результаты опытов по гидрированию различных субстратов, в том числе ароматических альдегидов, кетонов и нитробензола в системе Rh/NR₃. Активность систем типа Rh/NR₃ в гидрировании субстратов различных классов интересна не только с фундаментальной точки зрения, но и в качестве возможной предпосылки к разработке новых тандемных процессов, катализируемых этими системами, например, последовательности реакций гидроформилирование – конденсация альдегида и кетона – гидрирование, гидроформилирование – гидрирование нитросоединения – гидроаминометилирование или гидроформилирование – нитроальдольная реакция – гидрирование.

Таблица 6. Гидрирование субстратов различной природы в системах типа Rh/NR₃.

Субстрат	Лиганд	Выход продукта гидрирования, %
Бутаналь	NMP-dine	73
Гексаналь	NMP-dine	72
Нонаналь	NMP-dine	74
Бензальдегид	NMP-dine	89
Фурфурол	NMP-dine	100
Метилэтилкетон	NMP-dine	3
Циклогексанон	NMP-dine	11
Нитробензол	NMP-dine	37
Циклогексанон	NEt ₃	3
Нитробензол	NEt ₃	13
Циклогексанон	-	0
Нитробензол	-	2

Условия: Rh(асас)(CO)₂ 1 мг, субстрат 2.1 ммоль, лиганд 1.8 ммоль, толуол 4 – x мл (x = объем лиганда), 3 МПа (CO:H₂ = 1:1), 90°C, 1 ч. В случае нитробензола, единственным обнаруженным продуктом был анилин.

В гидрировании линейных алифатических альдегидов не было обнаружено явной зависимости активности каталитической системы от длины углеводородной цепи

субстрата, зато система оказалась несколько более активна в гидрировании ароматических альдегидов: так, 100% фурфурола было превращено в фурфуриловый спирт. Как в этой реакции, так и в реакции гидрирования бензальдегида продуктов гидрирования ароматического кольца зафиксировано не было. Менее активно в реакцию вступают более стерически затрудненные кетоны, однако их гидрирование также возможно. О способности систем типа Rh/NR_3 катализировать гидрирование нитросоединений ранее сообщалось в работе [228], однако авторы проводили опыты в условиях реакции водяного газа, кроме того, в работах не приведены результаты опыта без добавления амина. Из данных Таблицы 6 очевидно, что амины промотируют гидрирование нитробензола под давлением синтез-газа. Авторы [228] также сообщают о существенно более низкой активности системы такого типа в гидрировании нитробензола в случае использования чистого водорода как восстановительного агента, не объясняя этот факт: по-видимому, активной частицей в этом процессе, как и в гидрировании карбонильных соединений, выступает гидридокарбонильный комплекс родия. Активность системы в гидрировании циклогексанона и нитробензола также зависит от строения амина-лиганда.

В таких реакциях как гомогенное гидроформилирование и гидрирование активные частицы образуются непосредственно в реакционной среде под действием высокого давления и температуры. Это обстоятельство ограничивает круг физико-химических методов анализа, информативных с точки зрения изучения активных частиц, методами, пригодными к регистрации спектров жидких образцов, *in situ*, с достаточно высокой селективностью и чувствительностью, поскольку концентрации активных комплексов, как правило, не велики. Как было отмечено ранее, в литературе описаны примеры применения к системам Rh/NR_3 *in situ* ИК и ЯМР-спектроскопии [172]. В настоящей работе мы впервые использовали метод рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS, X-Ray Absorption Spectroscopy) *in situ* для изучения системы данного типа. Метод предполагает использование высокоэнергетического излучения (около 23 000 эВ для родия). В настоящем исследовании спектры регистрировались в Курчатовском комплексе синхротронно-нейтронных исследований при помощи Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения ("КИСИ-Курчатов")

Для этих опытов была создана установка, изображенная на Рисунке 70. В стальном автоклаве были проделаны два коаксиальных отверстия для прохождения синхротронного излучения, отверстия большего диаметра на том же уровне были проделаны и в термостатируемой печи. В автоклав вставлялся тефлоновый вкладыш, плотно прилежавший к его стенкам. Он обеспечивал герметичность системы, не препятствуя прохождению

излучения. Так же как в стандартных опытах, внутрь вкладыша помещали якорь магнитной мешалки. Для регистрации спектров *in situ* перемешивание замедляли.



Рисунок 70. Установка для исследований системы методом *in situ* XAS.

Для всех растворов в автоклаве также регистрировали спектры в комнатных условиях, до закачивания газа и нагревания. Поскольку для получения надежных результатов концентрацию родия пришлось несколько повысить, данные опыты, как и эксперименты по изучению влияния концентраций на выход спирта, проводили в смеси толуол-изопропанол. На Рисунке 71 приведены спектры XAS для растворов в комнатных условиях и в условиях реакции. Результаты анализа протяженной тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (EXAFS, Extended X-ray Absorption Fine Structure) для растворов в комнатных условиях приведены на Рисунке 72 и в Таблице 7.

Первые спектры регистрировались без добавления амина. Полученные данные совпадают с общепринятыми представлениями о строении комплекса $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, 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.

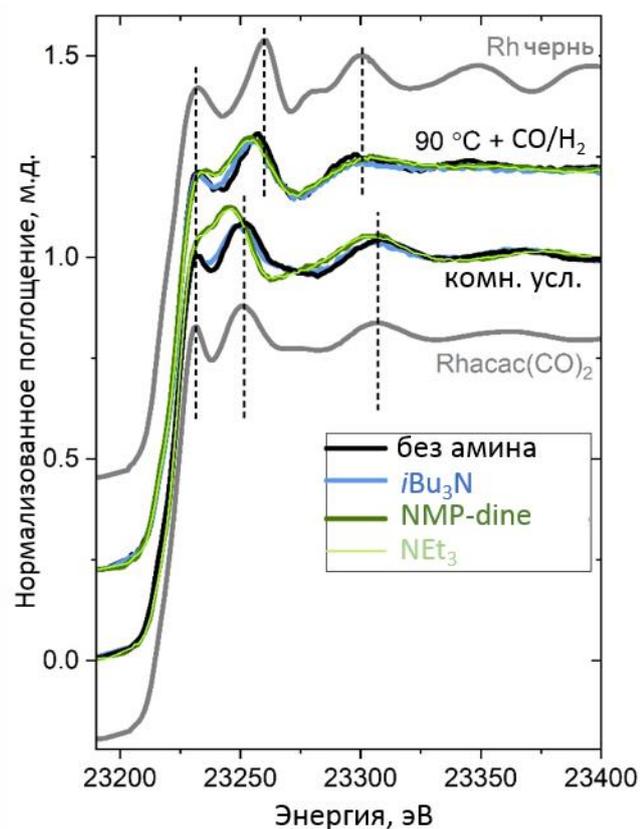


Рисунок 71. Спектры XAS систем Rh/NR₃ в комнатных условиях и в условиях реакции (90°C, 3.0 МПа (CO:H₂ = 1:1)). Состав смесей: Rh(acac)(CO)₂ 10 мг, амин 0.014 моль, толуол/изопропанол 1:2 объемн. 5-х мл (x – объем амина).

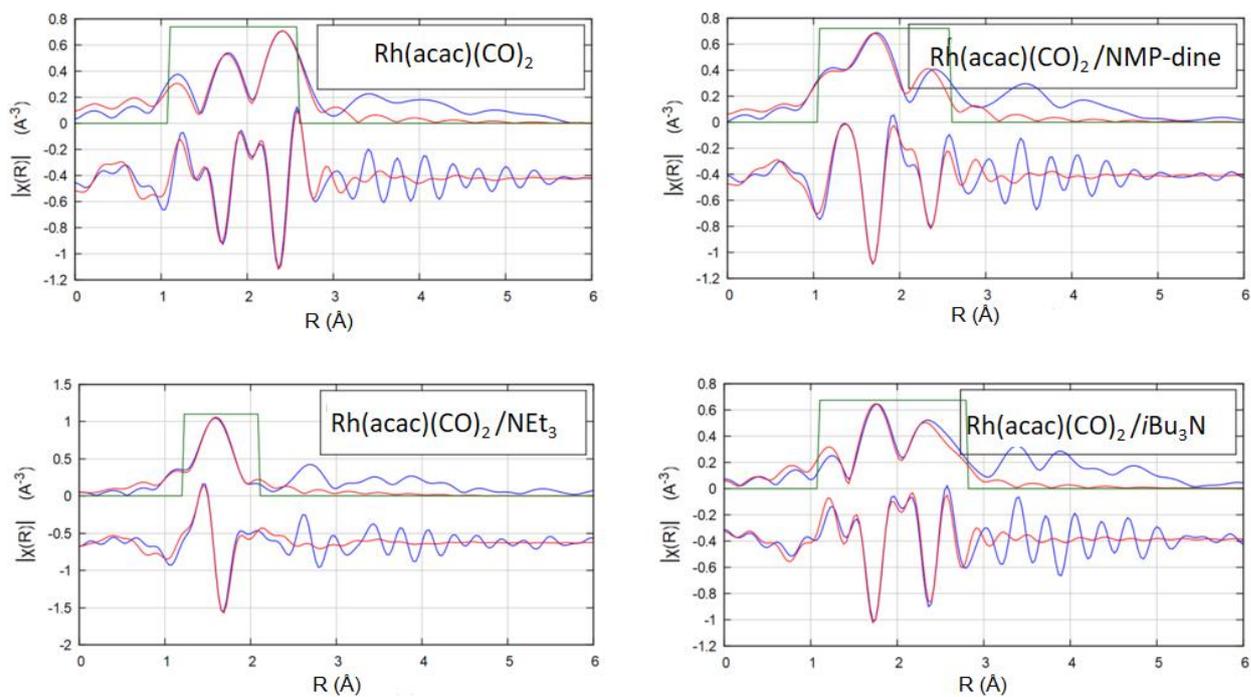


Рисунок 72. Функции радиального распределения в родиевых комплексах по данным EXAFS (синие линии) в комнатных условиях. Красные линии соответствуют теоретическим функциям, построенным по параметрам из Таблицы 7.

Таблица 7. Параметры координационных сфер родия по данным EXAFS в комнатных условиях.

Образец	Координационная сфера	Координационное число	Расстояние	DW фактор	E_0	S_0^2	R-фактор
Rh(acac)(CO) ₂	C(CO)	2.11	1.86	0.0015	5.0	1.2	0.03
	O(acac)	2.12	2.04	0.0020			
Rh(acac)(CO) ₂ , NMP-dine	C(CO)	1.5	1.86	0.0015	5.3	1.2	0.03
	C/O/N	2.0	1.97	0.0030			
	C/O/N	3.0	2.11	0.0030			
Rh(acac)(CO) ₂ , NEt ₃	C(CO)	1.2	1.84	0.002	5.0	1.2	0.02
	C/O/N	3.0	2.02	0.0030			
	C/O/N	1.0	2.16	0.0030			
Rh(acac)(CO) ₂ , <i>i</i> Bu ₃ N	C(CO)	1.4	1.84	0.0015	5.5	1.2	0.04
	C/O/N	0.9	1.95	0.0020			
	C/O/N	1.8	2.1	0.0020			

Добавление триизобутиламина также вызывает некоторые изменения в координационной сфере родия, однако не приводит к существенному увеличению общего координационного числа. Общий вид спектров (Рисунок 71) указывает на то, что в случае добавления триизобутиламина окружение родия ближе к наблюдаемому в растворе Rh(acac)(CO)₂ без амина.

В условиях реакции во всех спектрах (Рисунок 73, Таблица 8) регистрируются значительные изменения, прежде всего, связанные с появлением в системах связей Rh-Rh, что хорошо согласуется с литературными данными [167,172]. Однако наибольшее число этих связей обнаруживается в системе без амина (к.ч. Rh-Rh = 2.7), несколько меньше их становится при добавлении триизобутиламина, а минимальное число таких связей регистрируется в системах с NEt₃ и NMP-dine.

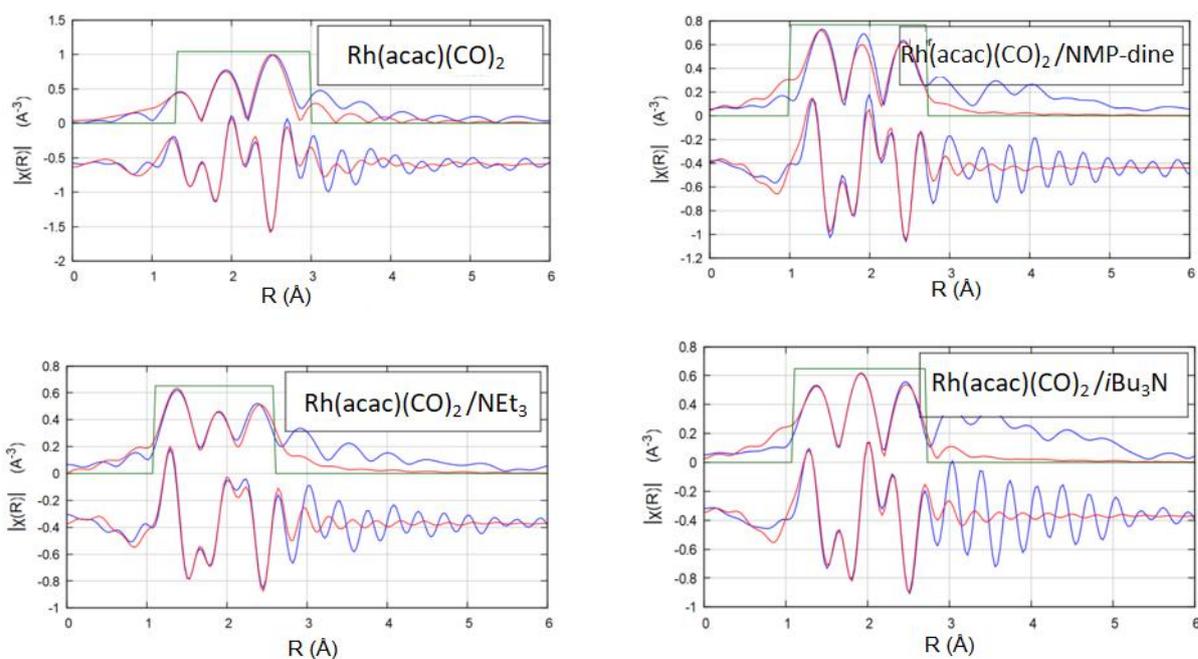


Рисунок 73. Функции радиального распределения в родиевых комплексах по данным EXAFS (синие линии) в EXAFS в условиях реакции гидроформилирования-гидрирования. Красные линии соответствуют теоретическим функциям, построенным по параметрам из Таблицы 8.

Мы также зарегистрировали спектры в ходе реакции гидрирования гептаноля в аналогичных условиях без амина и с триэтиламином. Хотя спектры были несколько менее хорошего качества, в них однозначно присутствовала аналогичная закономерность – координационное число Rh-Rh в реакции с амином было существенно меньше, чем без него. Полученные смеси были проанализированы методом ГЖХ (Таблица 9), который показал, что приблизительно за один час эксперимента выход гептанола-1 составил 0.5% в системе без амина и 97% в системе с NEt_3 .

Таблица 8. Параметры координационных сфер родия по данным EXAFS в условиях реакции гидроформилирования-гидрирования.

Образец	Координационная сфера	Координационное число	Расстояние	DW фактор	E_0	S_0^2	R-фактор
Rh(acac)(CO) ₂	C(CO)	2.0	1.90	0.0015	3.9	1.2	0.02
	C/O	1.0	2.09	0.0020			
	Rh	2.7	2.74	0.005			
Rh(acac)(CO) ₂ , NMP-dine	C(CO)	0.9	1.90	0.0015	6	1.2	0.04
	C/O/N	2	1.96	0.0020			
	C/O/N	1.6	2.14	0.0020			
	Rh	1.0	2.70	0.005			
Rh(acac)(CO) ₂ , NEt ₃	C(CO)	1.2	1.88	0.0015	3	1.2	0.01
	C/O/N	1.3	1.95	0.0025			
	C/O/N	1.1	2.17	0.0025			
	Rh	0.7	2.70	0.005			
Rh(acac)(CO) ₂ , <i>i</i> Bu ₃ N	C(CO)	1.0	1.89	0.0015	3	1.2	0.02
	C/O/N	1.3	1.97	0.002			
	C/O/N	1.2	2.14	0.002			
	Rh	1.6	2.74	0.005			

Таблица 9. Результаты каталитических опытов в условиях, аналогичных условиям синхротронных экспериментов.

Лиганд	Гидрирование гептанала ^а	Гидроформилирование гексена-1 ^б
-	спирт, 0.5%	альдегиды, 38%
<i>i</i> Bu ₃ N	спирт, 4%	альдегиды, 25%
NEt ₃	спирт, 97%	альдегиды, 10% спирты, 7%

Условия: объем автоклава 10 мл, Rh(acac)(CO)₂ 10 мг ($3.9 \cdot 10^{-5}$ моль), амин 0.014 моль, толуол/ИПС 1:2 (объемн.), 5-х мл (х – объем лиганда), 90°C, 3.0 МПа (CO:H₂ = 1:1); 1 ч;
а) гептаналь 0.5 мл, б) гексен-1 0.5 мл.

Впоследствии мы провели опыт по гидрированию альдегида с триизобутиламином в сходных условиях, но без воздействия синхротронного излучения. Выход спирта составил 4%. Таким образом, в условиях увеличенной загрузки родия уменьшение числа связей Rh-Rh коррелирует с возрастанием активности системы в гидрировании, что также свидетельствует о меньшей активности родиевых кластеров в данной реакции.

Условия, в которых регистрировались рентгеновские абсорбционные спектры, не были оптимальными для реакции гидроформилирования: несмотря на высокую концентрацию родия, только 17% гексена-1 (0.5 мл) было превращено в оксигенаты (7% спиртов) в системе Rh/ NEt_3 (опыт проводился без воздействия излучения). В отсутствие амина, выход альдегидов составил 38% (образования спиртов не наблюдалось), что также говорит о достаточно низкой для карбонильных комплексов родия активности (TOF около 39 ч^{-1}). В работе [229] было показано, что кластеры родия могут проявлять активность в гидроформилировании без разложения. При этом эффективность использования родиевых центров может ожидаемо снижаться по сравнению с монородиевыми комплексами. Тем не менее, мы наблюдаем сохранение закономерности, ранее полученной для более низких концентраций родия (Рисунок 64), согласно которой добавление триэтиламина снижает активность системы в гидроформилировании. В данном случае, однако, отрицательный эффект наблюдался и при добавлении триизобутиламина, но снижение выхода альдегидов в этом случае оказалось меньше.

Следует отметить, что в этих сериях опытов мы использовали увеличенные концентрации аминов для сохранения высоких значений соотношения N : Rh при увеличенной для регистрации информативных спектров концентрации родия. В связи с этим, амины в данной серии могли достаточно существенно влиять на полярность среды с высоким содержанием полярного изопропанола. Известно, что растворитель может оказывать влияние на образование кластерных комплексов родия: так, например, от растворителя зависит преимущественное образование $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ или $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ из $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ и CO [230]; эти комплексы также характеризуются различной растворимостью в неполярных средах. Таким образом, эффект амина в данных опытах может объясняться не только формированием комплексов родия с амином как с лигандом, но и его косвенным влиянием на образование кластеров через изменение среды.

Наличие связей Rh-Rh в условиях гидроформилирования также фиксировалось методом *in situ* EXAFS в системе Rh/фосфин в работе [231] при низких концентрациях фосфинового лиганда. Авторы предположили, что в системе имеет место образование фосфинсодержащего димерного комплекса. Однако как для работы [231], так и для

настоящего исследования, справедливо высказанное ими замечание, что, поскольку метод дает усредненные значения координационных чисел, нельзя исключить присутствие в системе смесей монородиевых комплексов и кластеров с большим числом связей Rh-Rh. В связи с этим, однозначно установить строение кластеров по полученным данным не представляется возможным.

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, причем повышенная электронная плотность на атоме азота способствует увеличению активности комплексов в гидрировании. При этом их образование сопровождается снижением активности системы в гидроформилировании. Лиганды с объемными заместителями, такие как триизобутиламин, оказывают меньшее влияние на координационную сферу родия, по-видимому, не образуя достаточного количества связей Rh-N, чем и объясняется тот факт, что активность системы Rh/*i*Bu₃N 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*Bu₃N, хотя и существует, оказывается существенно менее выражен.

Предположительная схема превращений родиевых комплексов в условиях реакции представлена на Рисунке 74.

комплексов **3**, связанных с их электронными свойствами, так и конкуренцией таких аминов с олефинами за связывание с родиевым центром (образование **3'**).

Образование комплексов **3-3'** и **4-4'** снижает концентрацию комплексов **1** и **2**, в основном ответственных за гидроформилирование. Стоит отметить, что в условиях экспериментов, результаты которых приведены на Рисунке 64, добавление триизобутиламина не снижало выход реакции гидроформилирования относительно опытов без амина: это может объясняться тем, что в данных условиях образования ионных комплексов не происходит (например, по причине более низкой полярности смеси в отсутствие изопропанола как второго растворителя).

В системе с аминами также происходит формирование полядерных комплексов (**2, 5**), однако в меньшем количестве по сравнению с системой без амина. Результаты каталитических опытов указывают на то, что образование таких комплексов скорее снижает активность системы в гидрировании альдегидов.

4.2. Создание новых каталитических систем типа Rh/NR₃ с возможностью многократного использования

Возможность эффективного многократного использования каталитической системы является важнейшей характеристикой, определяющей ее перспективы в промышленном катализе. Она имеет особенно важное значение в случае применения такого дорогостоящего металла как родий. Как было упомянуто выше, амины, как правило, образуют менее прочные связи с родием по сравнению с фосфинами, что может осложнять создание стабильных катализаторов, не разрушающихся при длительном воздействии синтез-газа. С другой стороны, по сравнению с фосфорсодержащими лигандами, амины менее склонны к окислению, что открывает перспективы для упрощения процедуры многократного использования в случае если оно принципиально возможно. 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.

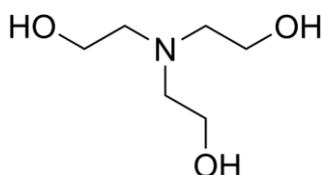
Следует отметить, что на момент начала данного исследования сведений о двухфазных системах Rh/N для тандемного гидроформилирования-гидрирования в

научной литературе не было. Фосфорсодержащие кобальтовые системы были представлены лишь отдельными примерами [232,233].

4.2.1. Каталитические системы на основе триэтанолamina.

4.2.1.1. Двухфазные каталитические системы на основе триэтанолamina

В качестве альтернативы TPPTS в родийкатализируемом двухфазном гидроформилировании для создания систем с дополнительной гидрирующей активностью, наиболее интересно изучать такие азотсодержащие соединения, которые характеризуются низкой токсичностью и большими объемами производства. В связи с этим, 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 [234].

Триэтанолamin 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 Рисунке 75 представлены фотографии двухфазной системы Rh/ТЕОА – додекан до и после реакции гидроформилирования-гидрирования.

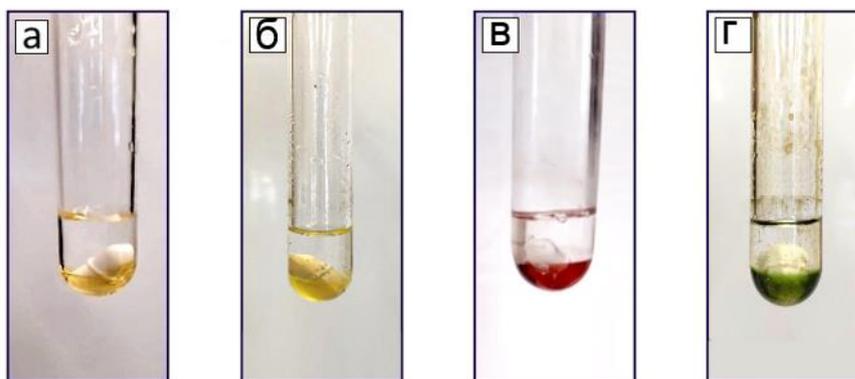


Рисунок 75. Фотографии системы Rh/TEOA – додекан а) исходная б) горячая пробирка после перемешивания при 100°C и атмосферном давлении в) сразу после tandemной реакции гидроформилирования-гидрирования октена-1 (100°C, 6.0 МПа) г) через два дня после реакции, хранение в комнатных условиях.

Чтобы установить, не повышается ли взаимная растворимость фаз при нагревании до такой степени, что реакция проходит в гомогенной среде, мы нагрели реакционную смесь при атмосферном давлении до характерной для реакции температуры (б). Можно видеть, что при нагревании фазы не смешиваются, таким образом, вероятнее всего, гидроформилирование-гидрирование проходит на границе раздела фаз. Нагревание до 100°C также практически не повлияло на цвет реакционной смеси, тогда как после использования системы в реакции гидроформилирования-гидрирования он резко изменяется с желтого на ярко-красный. Наиболее вероятно, что изменение цвета вызвано образованием карбонильных комплексов родия, которые после сброса давления синтез-газа постепенно разлагаются. При хранении в условиях атмосферного давления в течение суток цвет изменяется на зеленый, и далее – на темно-желтый, что свидетельствует об изменениях состава родиевых комплексов. При этом на всех этапах окрашенной остается исключительно полярная фаза.

На Рисунке 76 представлены результаты опытов по многократному использованию полярной фазы Rh/TEOA в шести последовательных реакциях гидроформилирования-гидрирования октена-1 в сочетании с толуолом и додеканом в качестве неполярных растворителей, а также эксперименты с фазой Rh/TEOA-вода.

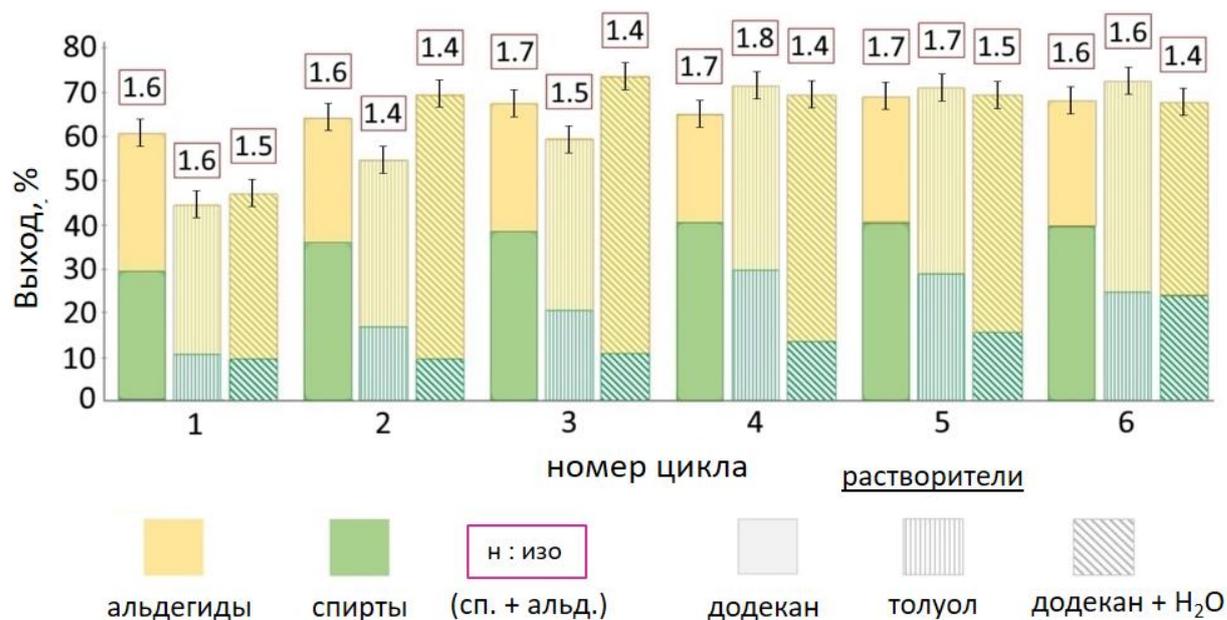


Рисунок 76. Многократное использование систем Rh/TEOA в гидроформилировании-гидрировании октена-1. Фаза Rh/TEOA 0.5 г, октен-1:Rh = 500:1, синтез-газ (CO:H₂=1:1) 6.0 МПа, 100°C, 3 ч, неполярный растворитель 1.7 мл, H₂O (где указана) 0.5 мл.

Все системы были активны как минимум в шести последовательных реакциях, при этом снижения выхода спиртов не наблюдалось. В случае использования толуола в качестве неполярной фазы было отмечено постепенное уменьшение объема, обусловленное частичным вымыванием триэаноламина в неполярную фазу. Наиболее высоких значений выходы спиртов достигали в системе Rh/TEOA-додекан, при этом заметного снижения объема не происходило. 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. Мы также установили, что при использовании высших углеводородов, таких как гептадекан, в качестве неполярной фазы, в роли полярного растворителя могут выступать спирты (метанол и этанол) и этиленгликоль: в таких системах удастся успешно использовать полярную фазу повторно. Анализ изменения активности таких систем несколько затруднен ввиду более высокой растворимости спиртов-продуктов в этих полярных фазах по сравнению с водой.

Зависимость выходов альдегидов и спиртов от давления и состава синтез-газа представлена на Рисунке 77. С ростом давления в пределах 6.0 МПа возрастает как общий выход оксигенатов, так и селективность реакции по спиртам.

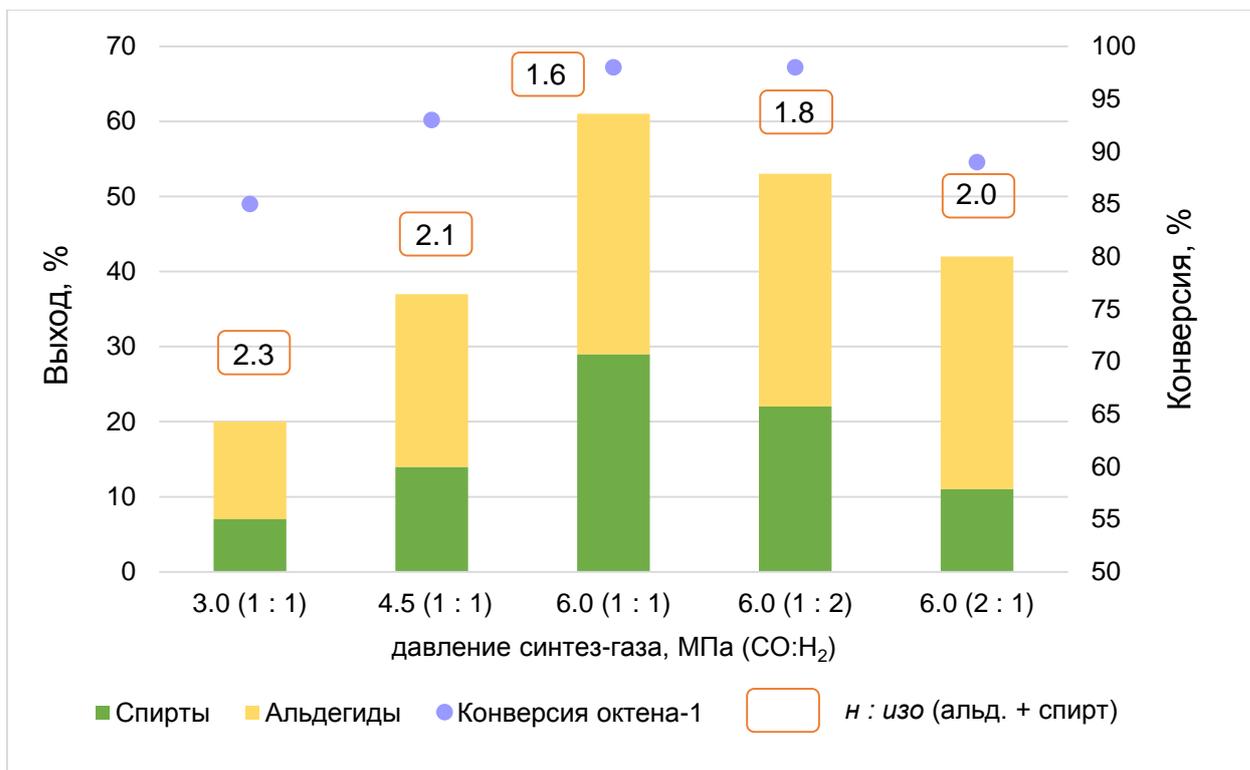


Рисунок 77. Гидроформилирование-гидрирование октена-1 в системе Rh/ТЕОА – додекан при различных давлениях. Условия: фаза Rh/ТЕОА 0.5 г, октен-1 : Rh = 500:1, додекан 1.7 мл, 100°C, 3 ч.

Изменение соотношения СО:Н₂ как в сторону увеличения, так и в сторону снижения содержания водорода приводит к падению выходов спиртов, что хорошо соответствует общепринятой концепции работы систем типа Rh/NR₃, согласно которой для формирования активных в гидрировании комплексов требуется достаточно высокое давление не только водорода, но и СО.

Далее была исследована зависимость выходов целевых продуктов от температуры реакции (Рисунок 78). При 60°C система проявляла низкую активность как в гидроформилировании, так и в изомеризации октена-1, при этом уже наблюдалось формирование некоторого количества спиртов. Наиболее высокий выход спиртов был достигнут при 100-120°C. При дальнейшем увеличении температуры он несколько снизился, при этом снижения общего выхода оксигенатов не произошло. Таким образом, в данной системе, как и в ее гомогенном аналоге [172], наблюдается снижение именно гидрирующей активности при возрастании температуры более 120°C. Можно предположить, что это связано с меньшей стабильностью активных в гидрировании частиц при таких температурах. Полярная фаза после реакции при 140°C была использована повторно при температуре 100°C; полученные при этом выходы оксигенатов (31% альдегидов и 31% спиртов, *n:изо* = 1.6) были близки к выходам, зафиксированным после

реакции при 100°C при первом использовании фазы, что указывает на отсутствие необратимых изменений в каталитической системе при 140°C, которые приводили бы к понижению активности.

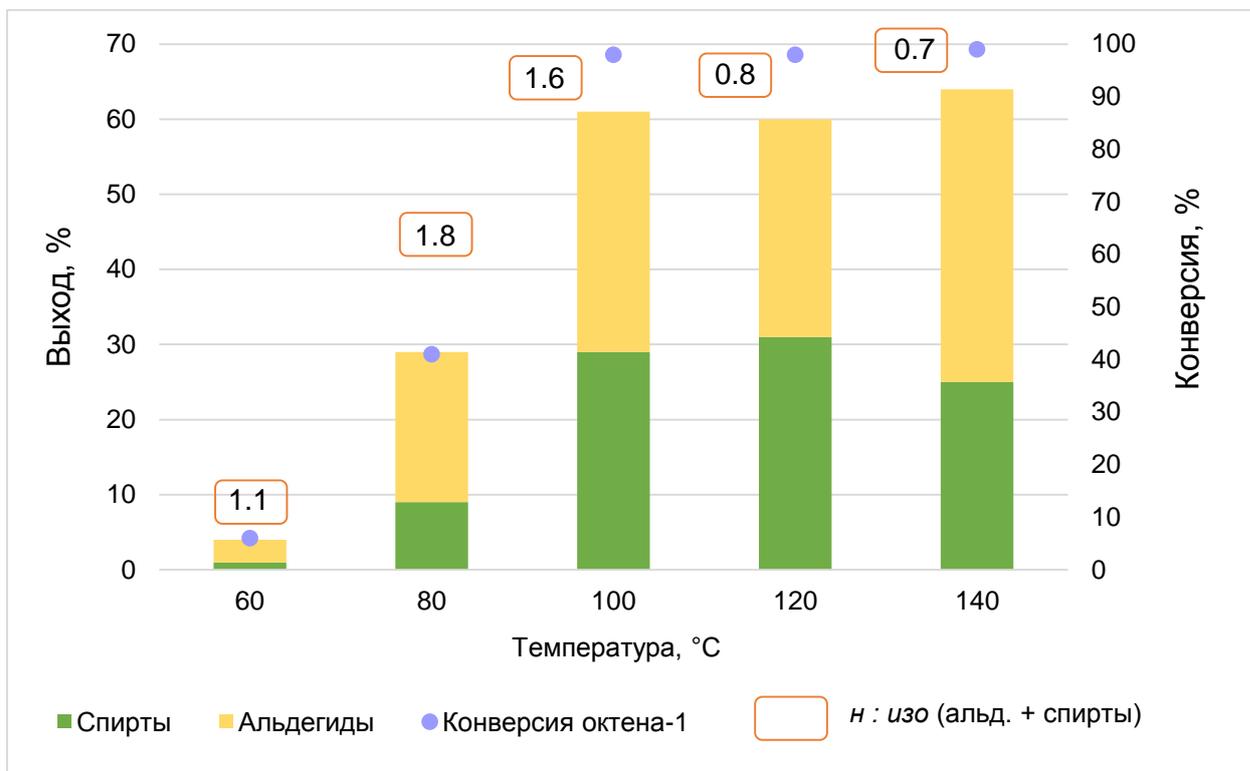


Рисунок 78. Гидроформилирование-гидрирование октена-1 в системе Rh/ТЕОА – додекан при различных температурах. Условия: фаза Rh/ТЕОА 0.5 г, октен-1 : Rh = 500:1, додекан 1.7 мл, синтез-газ (СО:Н₂=1:1) 6.0 МПа, 3 ч.

Изучение зависимости выходов продуктов от времени (Рисунок 79) 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 и после 12 ч. За 18 ч достигнут выход спиртов 91%, при этом в смеси еще остаются интернальные октены и разветвленные альдегиды (по 3%). Стоит отметить достаточно низкое содержание продукта гидрирования субстрата и его изомеров – *n*-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 значению, полученному в работе [172] для гомогенной системы Rh/диметилэтиламин (93 ч⁻¹) в оптимизированных условиях.

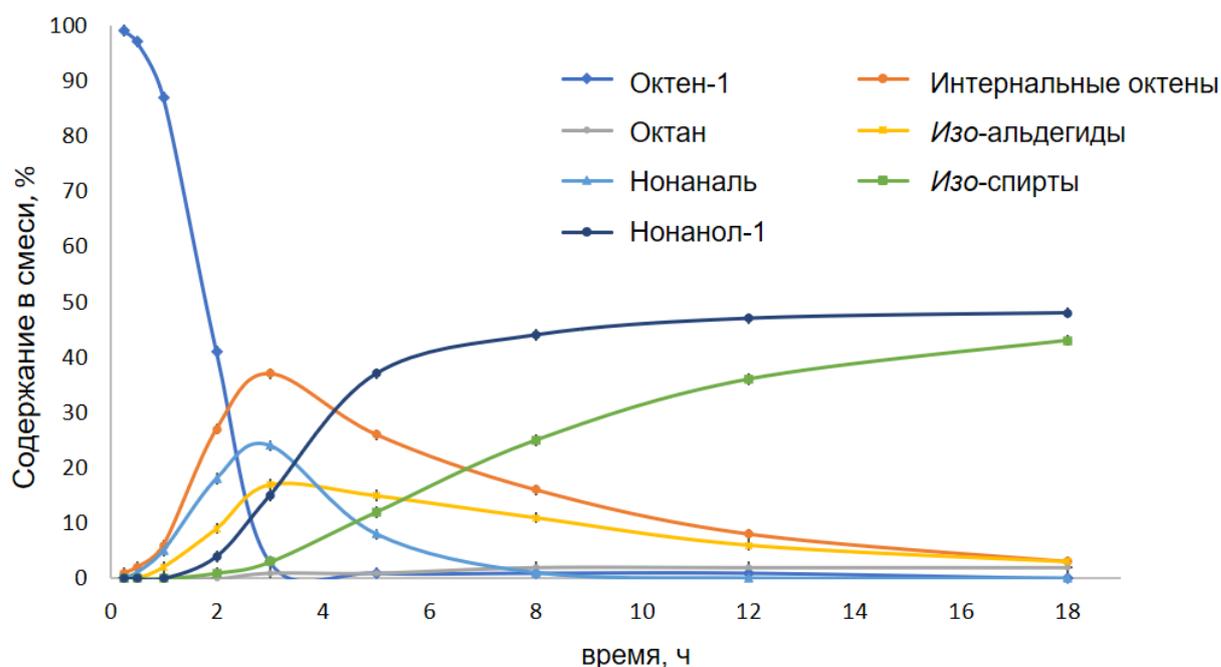


Рисунок 79. Зависимость состава смеси продуктов реакции гидроформилирования-гидрирования октена-1 в системе Rh/ТЕОА – додекан от времени. Условия: фаза Rh/ТЕОА 0.5 г, октен-1 : Rh = 840:1, додекан 1.7 мл, синтез-газ (CO:H₂=1:1) 6.0 МПа, 100°C.

Ряд ненасыщенных субстратов был подвергнут гидроформилированию-гидрированию в системе Rh/ТЕОА – додекан (Таблица 10).

Таблица 10. Тандемное гидроформилирование-гидрирование различных непредельных субстратов в системе Rh/ТЕОА – додекан.

Субстрат	Выход оксигенатов, %	Выход спиртов, %	<i>n: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	-

Условия: фаза Rh/ТЕОА 0.5 г, субстрат : Rh = 500:1, додекан 1.7 мл, синтез-газ (CO:H₂=1:1) 6.0 МПа, 8 ч, 90°C.

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 подвергался гидрированию.

Для оценки вымывания родия в неполярную фазу, отделенную после 18-часового эксперимента, добавили гексен-1 и толуол и перемешивали при 100°C и давлении синтез-газа 6 МПа в течение 20 мин. Для сравнения аналогичные опыты провели с модельным раствором ацетилацетоната дикарбонила родия (1 мг, гипотетический случай «полного вымывания»), а также с органической фазой, полученной после пятого опыта из серии повторных использований. Результаты этих экспериментов представлены в Таблице 11.

Результаты указывают на наличие вымывания родия, однако оно по-видимому, достаточно мало: в сравнительно жестких условиях неполярная фаза после 18 часов реакции превращает в альдегид только 3% гексена-1, тогда как при использовании 1 мг Rh(асас)(СО)₂ (а именно столько родиевого прекурсора содержится в 0.5 г фазы Rh/ТЕОА, использованных в стандартной реакции) образуется значительно больше альдегида. В неполярной фазе после пятого цикла содержание родия, по-видимому, еще меньше, т.к. альдегидов в реакционной смеси обнаружено не было. Возможно, при многократном использовании родий стабилизируется в полярной фазе.

Таблица 11. Результаты опытов по оценке вымывания родия в неполярную фазу.

Активный компонент	Конверсия гексена-1, %	Выход альдегидов, %
Холостой опыт (без Rh)	0	0
Неполярная фаза после 18 ч реакции	7	3
Неполярная фаза после 5го цикла с фазой Rh/ТЕОА/Н ₂ О	1	0
Модельный раствор: 1 мг Rh(асас)(СО) ₂ в 3 мл толуола	99	73

Условия: гексен-1 (0.3 мл, 0.0024 моль), толуол добавляли для достижения одинакового суммарного объема 3 мл, синтез-газ (СО:Н₂=1:1) 6.0 МПа, 100°C, 20 мин.

Система Rh/ТЕОА – додекан была испытана в еще одной тандемной реакции на основе гидроформилирования – в гидроаминометилировании (Рисунок 80).

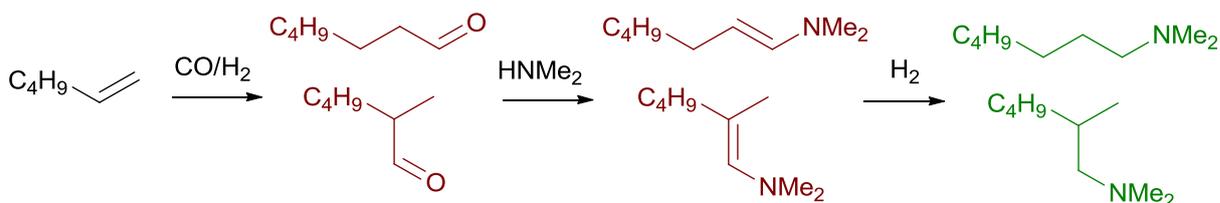


Рисунок 80. Схема реакции гидроаминотилирования с субстратами гексен-1 и диметиламином.

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 гидроаминотилирования. 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 Рисунке 81.

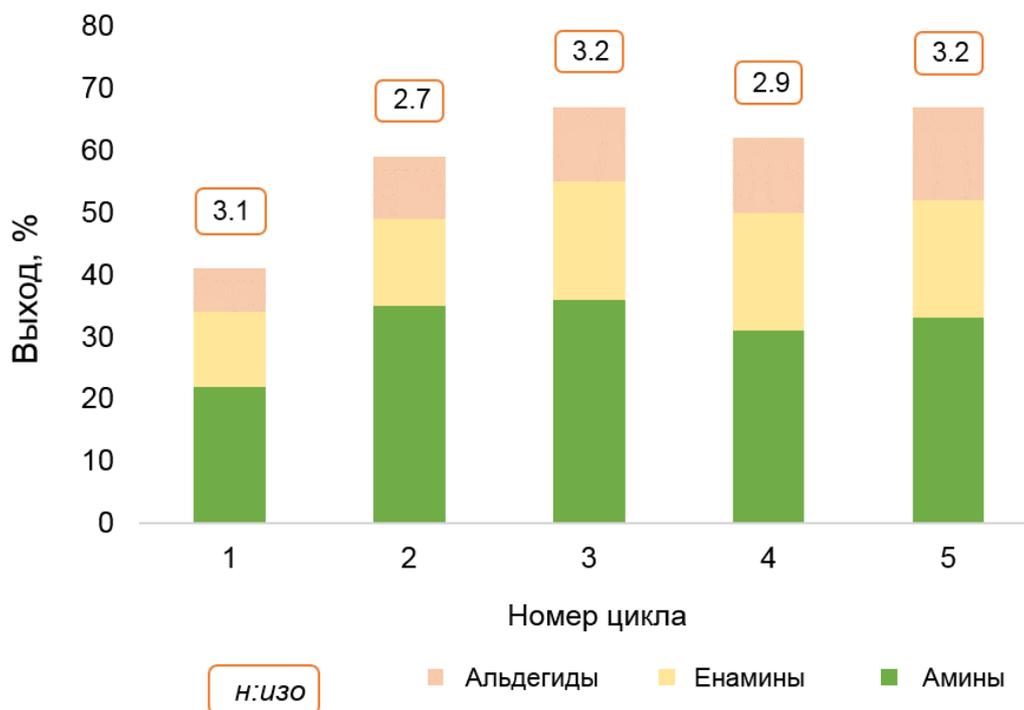


Рисунок 81. Гидроаминотилирование в системе Rh/ТЕОА/вода – додекан с субстратами гексен-1 и диметиламином. Условия: фаза Rh/ТЕОА 0.5 г, гексен-1 : Rh = 500:1, додекан 1.7 мл, HNMe₂ (водный раствор 33%) 0.5 мл в первом цикле и дополнительно 0.3 мл в опытах 2-5, синтез-газ (CO:H₂=1:1) 6.0 МПа, 100°C, 1.5 ч.

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.

При проведении более длительного семичасового опыта (Рисунок 82) удалось получить выход аминов около 90%. Образование аминов начиналось с первого часа реакции, при этом содержание альдегидов и енаминов в системе на протяжении всего опыта было достаточно низким: по-видимому, наиболее медленной стадией в данном tandemном процессе является именно гидроформилирование олефина.

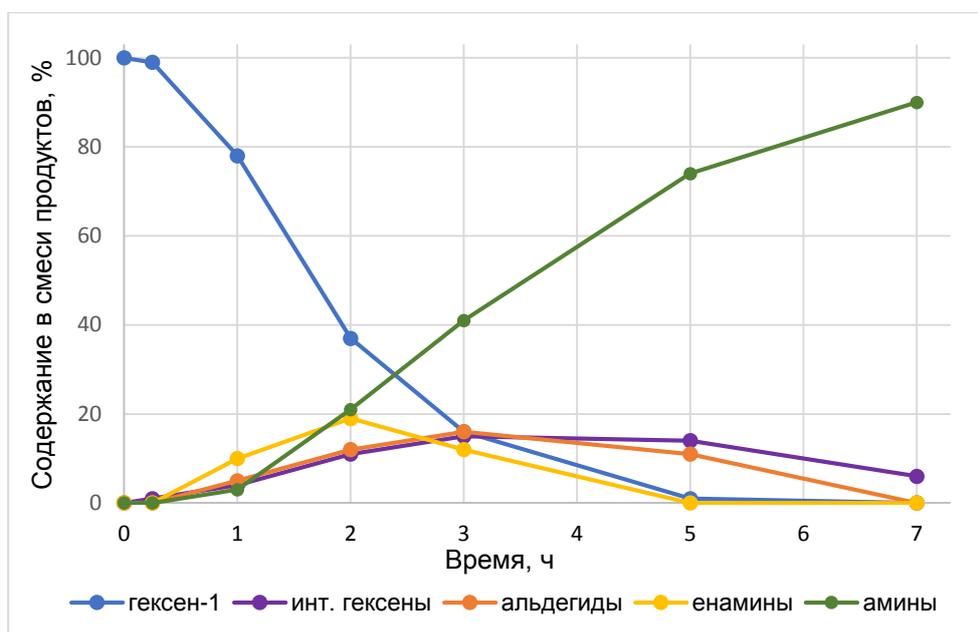


Рисунок 82. Зависимость состава смеси продуктов реакции гидроаминометилирования в системе Rh/ТЕОА/вода – додекан от времени с субстратами гексен-1 и диметиламином. Условия: фаза Rh/ТЕОА 0.5 г, гексен-1:Rh = 1000:1, додекан 1.7 мл, HNMe_2 (водный раствор 33%) 0.8 мл, синтез-газ ($\text{CO}:\text{H}_2=1:1$) 6.0 МПа, 100°C.

Фаза Rh/ТЕОА была изучена методом ИК-спектроскопии (Рисунок 83). Поскольку концентрация родия была небольшой, спектр фазы Rh/ТЕОА был схож со спектром чистого триэаноламина.

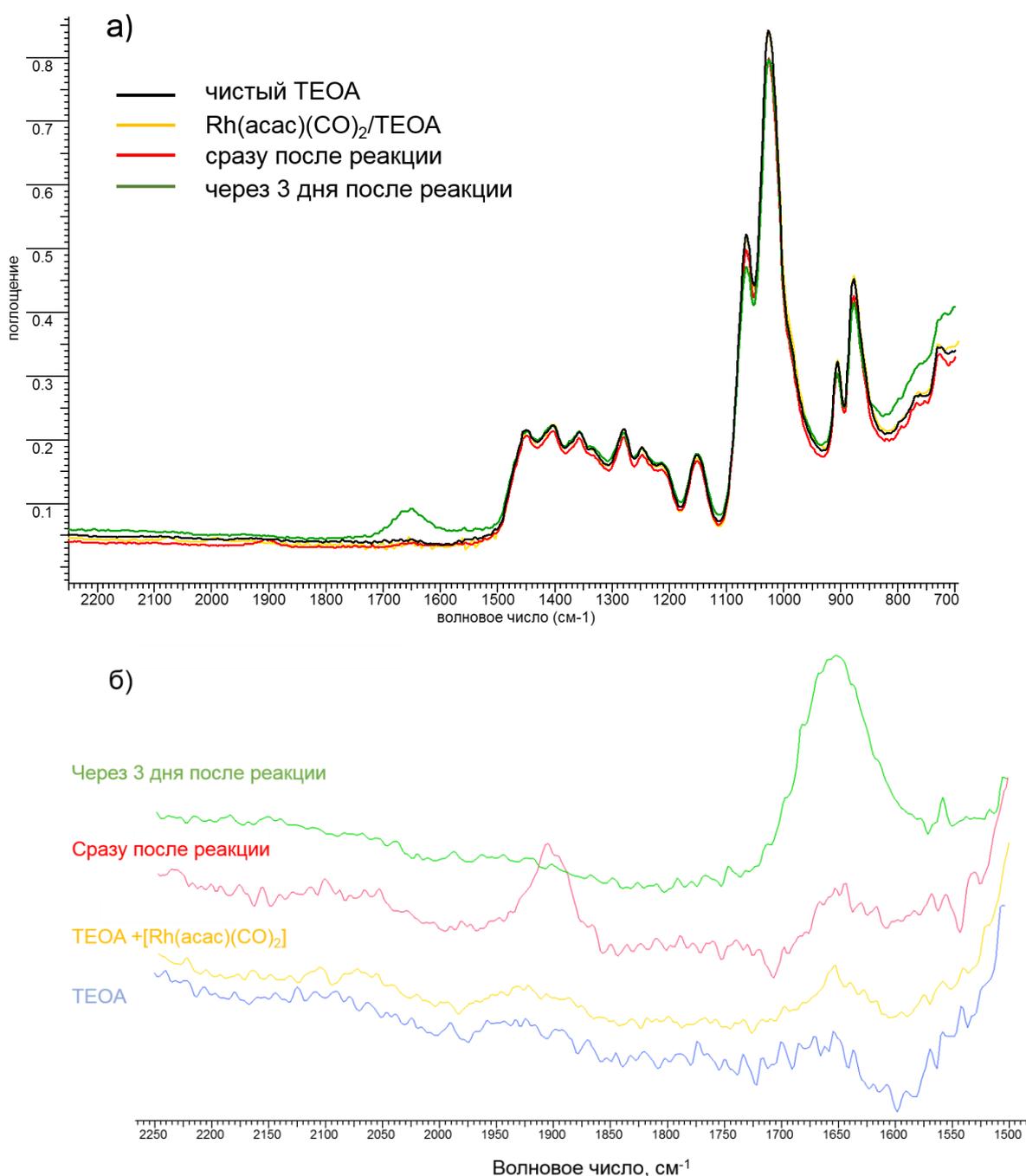


Рисунок 83. ИК-спектры ТЕОА и фазы Rh/ТЕОА до, сразу после и через три дня после реакции: а) общий вид спектров б) увеличенная область 2250-1500 см⁻¹

Тем не менее, при близком рассмотрении области 1800-2000 см⁻¹ (Рисунок 83б) можно обнаружить, что непосредственно после реакции, когда фаза имеет красный цвет, в спектре появляется сигнал (1907 см⁻¹), соответствующий колебаниям СО в координационной сфере родия, Значение 1904 см⁻¹ указывается для аниона [Rh(CO)₄]⁻ [206], присутствие которого в гомогенных системах типа Rh/NR₃ было показано ранее методами *in situ* ИК- и ЯМР-спектроскопии [172]. Полоса, наблюдаемая в спектре Rh/ТЕОА, достаточно широкая и

может включать в себя сигналы других карбонильных частиц, например, полиядерного аниона $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}]^{2-}$ (1930 см^{-1}) [235].

Через час нахождения в комнатных условиях интенсивность этой полосы заметно снижается, пока, наконец, она не исчезает совсем, что сопровождается изменением цвета 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 полоса с максимумом при 1652 см^{-1} . Ее высокая интенсивность свидетельствует о том, что её появление скорее связано с превращениями самого триэтанолamina, чем с родиевыми комплексами. Эта область спектра соответствует колебаниям в карбонильных группах, поэтому мы предположили, что на открытом воздухе триэтанолaмин реагирует с диоксидом углерода (и, возможно, с парами воды), образуя некий аддукт карбонатного типа. Мы провели дополнительные эксперименты, в ходе которых целенаправленно пропускали CO_2 через чистый триэтанолaмин и через фазу Rh/TEOA сразу после ее использования в реакции гидроформилирования-гидрирования (Рисунок 84).

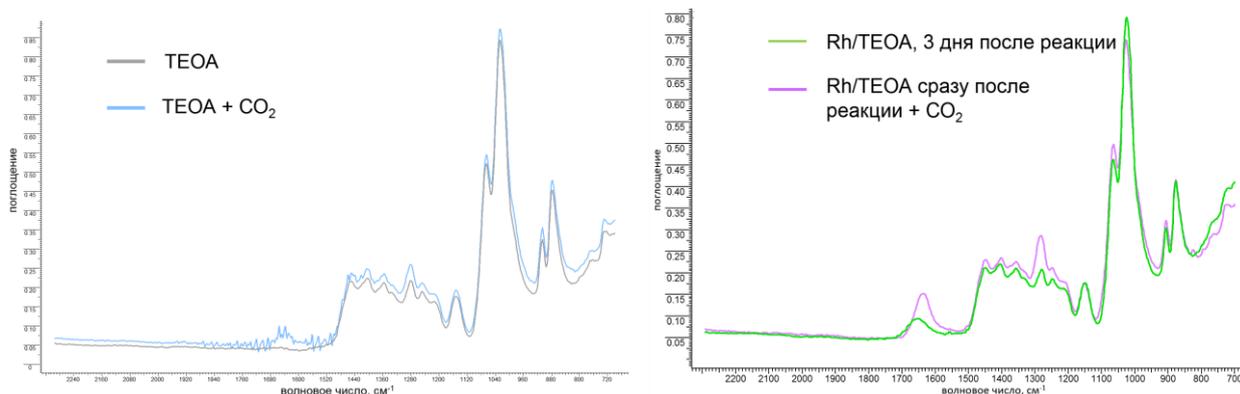


Рисунок 84. ИК-спектры триэтанолamina и фазы Rh/TEOA после пропускания CO_2

В обоих случаях наблюдалось появление данной широкой полосы, что подтверждает нашу гипотезу. Согласно литературным данным [236], в спектре гидрокарбоната натрия присутствуют сигналы в области $1617\text{-}1695 \text{ см}^{-1}$; возможно, триэтанолaмин также образует гидрокарбонат под действием воздуха.

В связи с низкой концентрацией родия в стандартной фазе Rh/TEOA, ЯМР-спектроскопия непосредственно использованных в катализе образцов была бы малоинформативна. Для регистрации спектров ЯМР ^1H был проведен следующий модельный эксперимент. 18 мг (0.07 ммоль) $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ и 54 мг (0.36 ммоль) триэтанолamina растворили в DMCO-d_6 ($\text{N} : \text{Rh} = 5:1$), раствор перемешивали в течении 3 ч при 60°C . Далее был зарегистрирован спектр ЯМР ^1H (Рисунок 85, а). После этого, смесь загрузили в автоклав и перемешивали 2 часа при давлении синтез-газа 6.0 МПа и

температуре 100°C. Затем, после охлаждения автоклава и сброса давления, из полученной смеси был отобран образец, регистрация спектра которого происходила всего через несколько минут пребывания в комнатных условиях (Рисунок 85, б).

До воздействия синтез-газа в спектре были обнаружены сигналы, соответствующие протонам **11** ацетилацетонат-аниона в $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ [237] и сигналы протонов ТЕОА (t, 2.53 (6H) **12**, t, 3.39 (6H) **13**, $s_{\text{шир}}$, 4.32 (3H) **14**) [238], таким образом, данным способом не было получено свидетельств взаимодействия триэтанолamina с родием в условиях модельного опыта. После воздействия синтез-газа, в спектре происходит ряд изменений (Рисунок 85, б): появляются таутомеры ацетилацетона (s, 2.01 (6H) **5**, s, 3.67 (1H) **7** и s, 2.12 (6H) **8**, s, 5.38 (2H) **9**) [239], свидетельствующие о том, что ацетилацетонат-анион покидает координационную сферу родия и протонируется, а сигналы триэтанолamina сдвигаются в слабое поле. Также появляется новый сигнал при 8.30 м.д., который указывает на протонирование триэтанолamina [238].

Чтобы подтвердить присутствие анионов $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$ в полярной фазе, мы провели дополнительный модельный опыт с еще более высокой концентрацией ацетилацетоната дикарбонила родия (52 мг (0.2 ммоль)) и 45 мг (0.3 ммоль) триэтанолamina в 4.3 мл ДМСО- d_6 для обеспечения возможности регистрации информативного спектра ЯМР ^{13}C (Рисунок 86, а). После воздействия синтез-газа, наблюдается появление дублета при 205.09 м.д., соответствующего атомам углерода в ионе $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$ [172]. Анализ спектра ^{13}C также подтверждает присутствие ацетилацетона [238] и протонированного ТЕОА [238].

Через три дня находящийся в закрытой ампуле для ЯМР раствор приобрел зеленый цвет, и был зарегистрирован еще один спектр ^{13}C . (Рисунок 86, б). В нем не было обнаружено дублета $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$, что свидетельствует о разложении карбонильного комплекса в комнатных условиях.

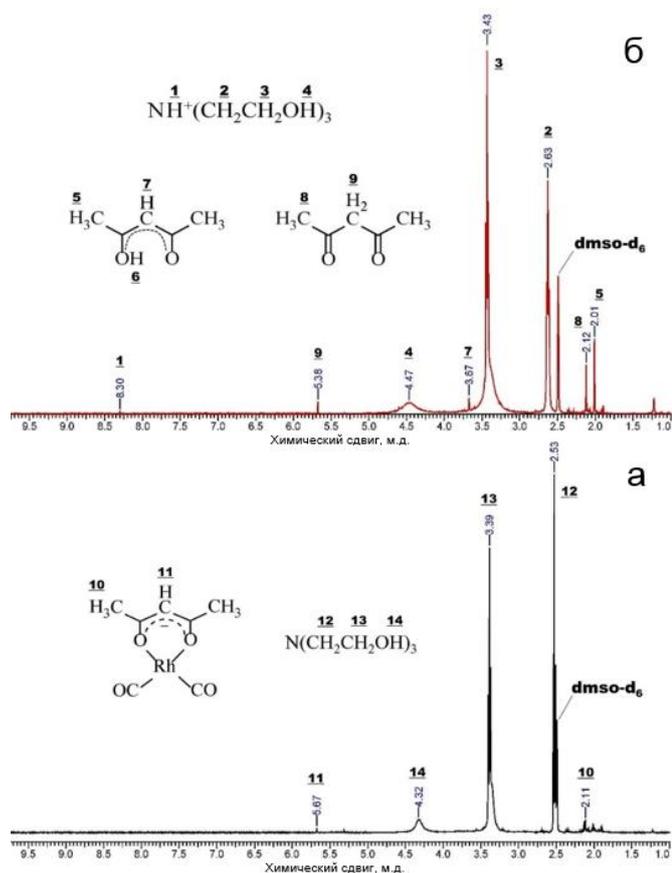


Рисунок 85. Спектры ^1H ЯМР раствора Rh TEOA в DMSO-d_6 до (а) и после (б) модельного опыта.

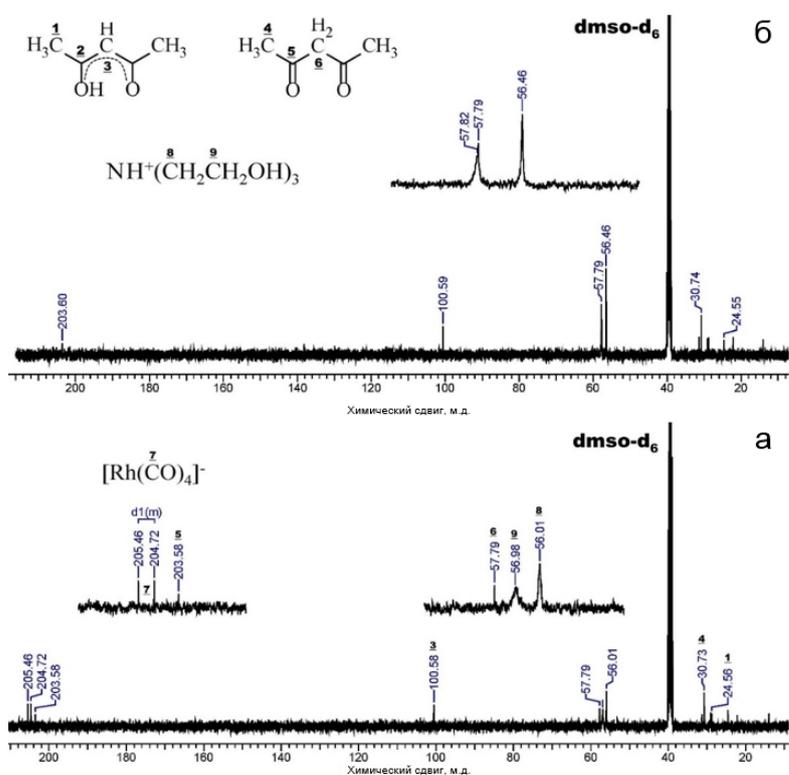


Рисунок 86. Спектры ^{13}C ЯМР раствора Rh TEOA в DMSO-d_6 до сразу после (а) и через 3 дня после (б) модельного опыта.

На Рисунке 87 показана предполагаемая схема процессов, происходящих в данной системе в ходе тандемного гидроформилирования-гидрирования олефинов.

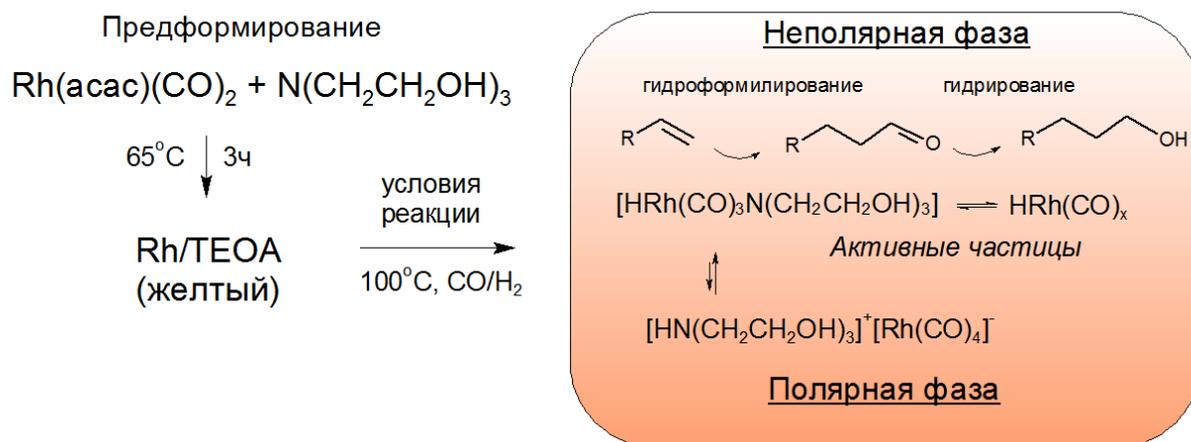


Рисунок 87. Предполагаемая схема превращений родиевых комплексов в системе Rh/TEOA-неполярный растворитель.

Полученные данные свидетельствуют об образовании ионного комплекса $\text{TEOAH}^+[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$, однако, как и в случае гомогенных систем [172], следует полагать, что стадия гидрирования катализируется другим комплексом, где азот непосредственно связан с родием. Роль ионной формы в системе Rh/TEOA предположительно состоит в достаточно прочном удерживании родия в составе полярной активной фазы, что и обеспечивает возможность её успешного многократного использования в тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования и гидроаминометилирования.

4.2.1.2 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 создания твердого родиевого катализатора путём совместной конденсации предварительно подготовленной фазы Rh/TEOA (20 мг $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2/5$ г TEOA) и 1,6-гексан-диизоционата (Рисунок 88).

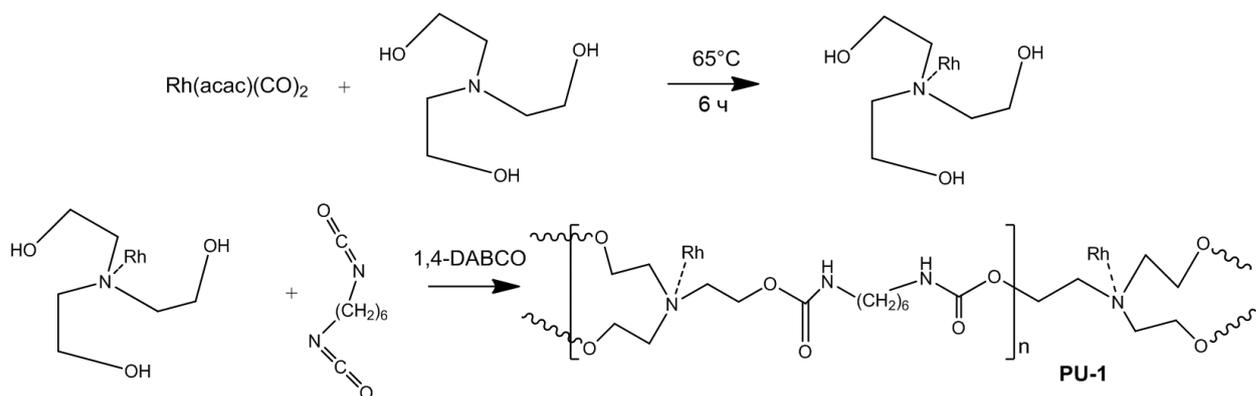


Рисунок 88. Схема синтеза катализатора PU-1.

Катализатор был получен в форме порошка белого цвета. Следует отметить, что при попытке использования в аналогичной процедуре синтеза диэтанолamina вместо триэтанолamina твердый полимер получить не удалось: по-видимому, именно наличие трех гидроксильных групп в молекуле ТЕОА позволяет сформировать твердую полиуретановую структуру за счет увеличения степени сшивки. В Таблице 12 приведены данные элементного анализа катализатора PU-1.

Таблица 12. Состав катализатора PU-1 согласно данным элементного анализа.

Элемент	C, %	H, %	N, %	S, %	Rh, %*
Массовая доля	57.27	7.91	17.93	0.27	0.063

* содержание родия определено методом АЭС ИСП.

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. Присутствие небольшого количества серы объясняется использованием лаурилсульфата в качестве поверхностно-активного вещества на стадии синтеза. Содержание родия в катализаторе оказалось достаточно низким. Тем не менее, катализатор PU-1 оказался активен в гидроформилировании гексена-1, при этом его можно было использовать многократно без снижения выходов альдегидов C₇ (Рисунок 89).

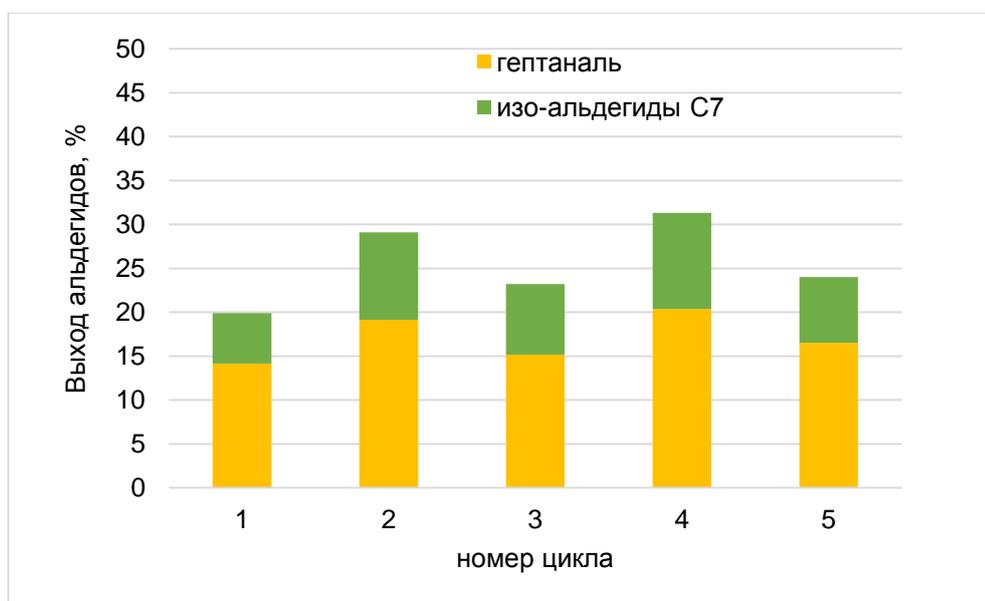


Рисунок 89. Гидроформилирование гексена-1 на катализаторе PU-1. Условия: 100°C, 5 МПа, CO:H₂ (1:1), 3 ч, гексен-1 0.3 мл, толуол 2.7 мл, PU-1 150 мг.

После использования в пяти реакциях, по данным АЭС ИСП (атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой) массовая доля родия в катализаторе составляла 0.057%, таким образом, родий достаточно прочно удерживался в структуре катализатора, что хорошо согласуется с результатами каталитических экспериментов.

Образования спирта в данных условиях не наблюдалось. Реакция гидрирования гексаналя в аналогичных условиях (время 5 ч) прошла с выходом около 5%, что свидетельствует о наличии у катализатора гидрирующей активности, по-видимому, достаточно слабой. Тем не менее, по причине высокой стабильности катализатора в гидроформилировании и наличия потенциала использования в тандемной реакции, он был изучен рядом физико-химических методов анализа.

Площадь поверхности катализатора PU-1 оказалась сравнительно невелика и составила 22 м²/г (Рисунок 90). После пяти реакций она несколько увеличилась (29 м²/г), что может объясняться вымыванием оставшихся мономерных молекул.

Согласно данным термогравиметрического анализа (Рисунок 91), катализатор стабилен до значений температуры около 200°C. При дальнейшем увеличении температуры падение массы продолжается вплоть до значения 15% от первоначальной массы при 500°C. Разложение в этом диапазоне температур характерно для полиуретанов [240], оно, как правило, сопровождается образованием аминов и диоксида углерода.

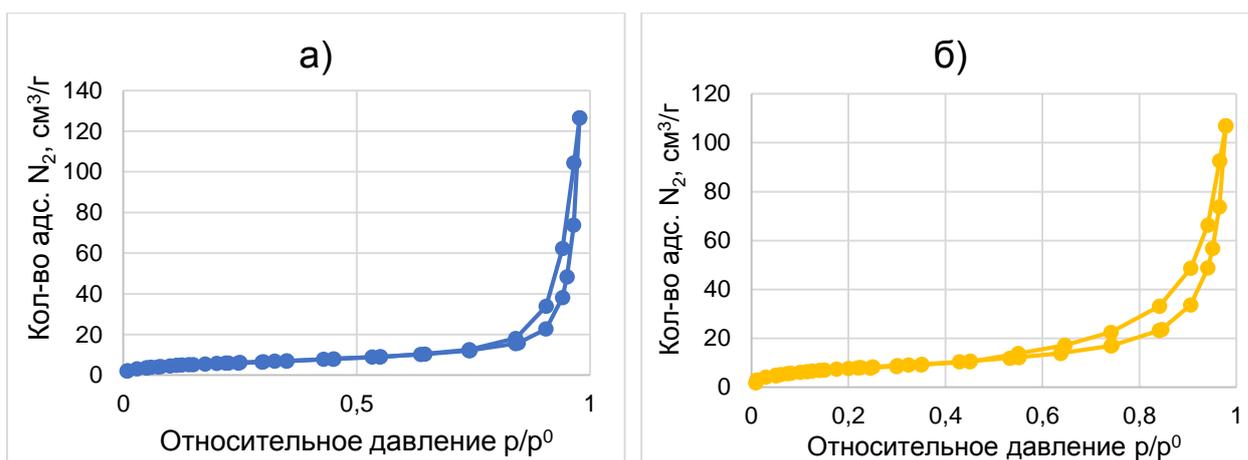


Рисунок 90. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота катализатора PU-1 до (а) и после (б) пятикратного использования в гидроформилировании гексена-1.

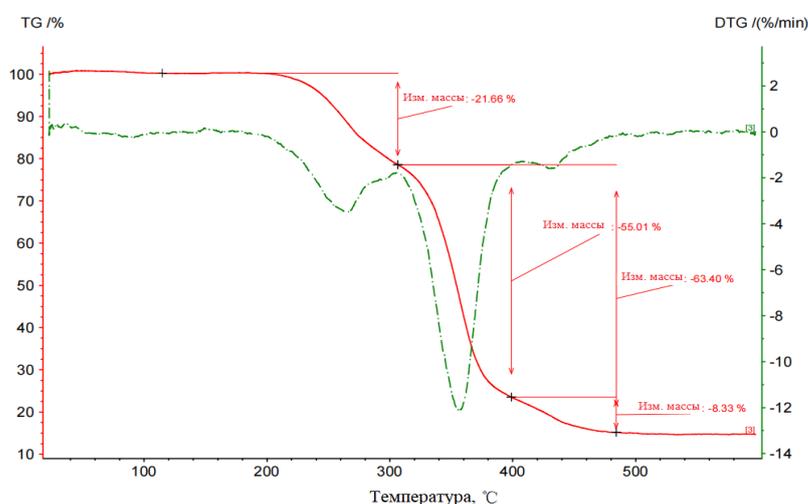


Рисунок 91. Данные термогравиметрического анализа катализатора PU-1.

Согласно данным растровой и просвечивающей электронной спектроскопии, катализатор имеет аморфную структуру и не содержит наночастиц родия (Рисунок 92). Методом элементного картирования (EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) elemental mapping) показано равномерное распределение родия и азота в материале.

Методом РФЭС не удалось получить спектров, информативных с точки зрения определения состояния родия, по причине низкого содержания металла в катализаторе.

Таким образом, можно заключить, что получаемый описанным способом полиуретановый катализатор содержит ультрамалое количество родия, равномерно распределенного и достаточно прочно удерживаемого в полимерной структуре, наиболее вероятно, в виде комплекса. На основании полученных данных видно, что разработанный подход к созданию катализаторов достаточно перспективен, хотя требует дальнейшей оптимизации.

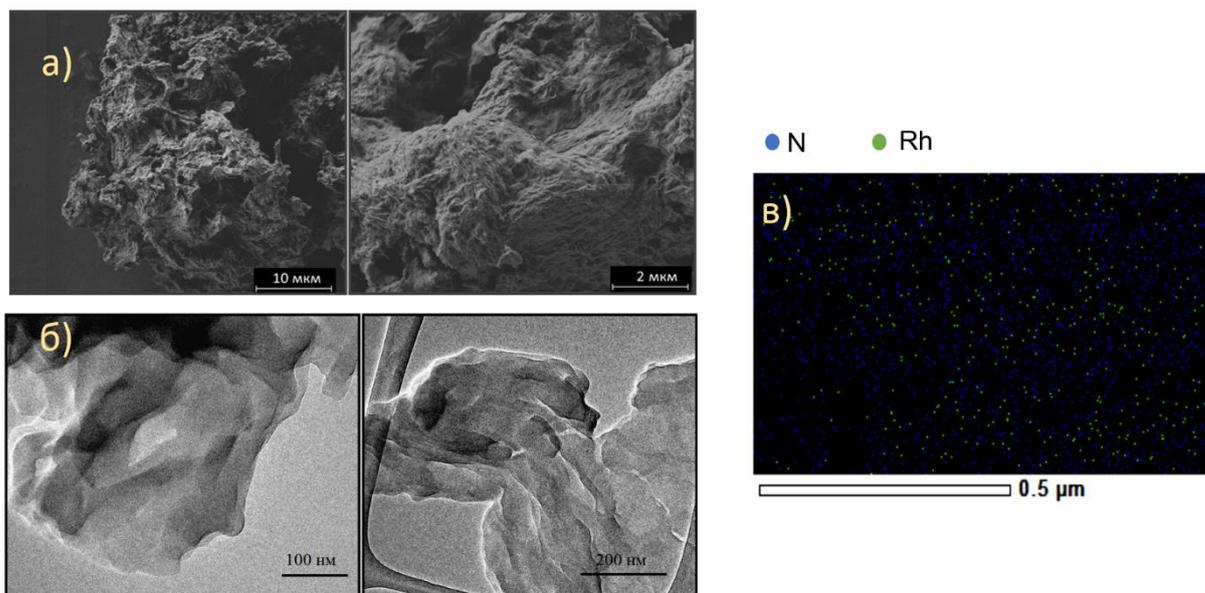


Рисунок 92. Микрофотографии РЭМ (а), ПЭМ (б) и данные элементного картирования EDS (в) катализатора PU-1.

В рамках решения этой задачи, 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/TEOA была в два раза меньше и в два раза больше, чем в синтезе PU-1 для PU-0.5 и PU-2, соответственно. Как можно видеть из Таблицы 13, количество фазы Rh/TEOA коррелирует с содержанием родия в полученном катализаторе.

Таблица 13. Массовое содержание родия в катализаторах PU-0.5, PU-1 и PU-2 (ИПС-АЭС).

Образец	PU-0.5	PU-1	PU-2
Rh, масс.%	0.035	0.063	0.112

Результаты каталитических испытаний PU-0.5, PU-1 и PU-2 в гидроформилировании гексена-1 представлены на Рисунке 93. Выходы реакции гидроформилирования также возрастают с увеличением массового содержания родия, при этом в реакции с катализатором PU-2 образовались незначительные количества *n*-гептилового спирта, свидетельствующие о его активности в тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования.

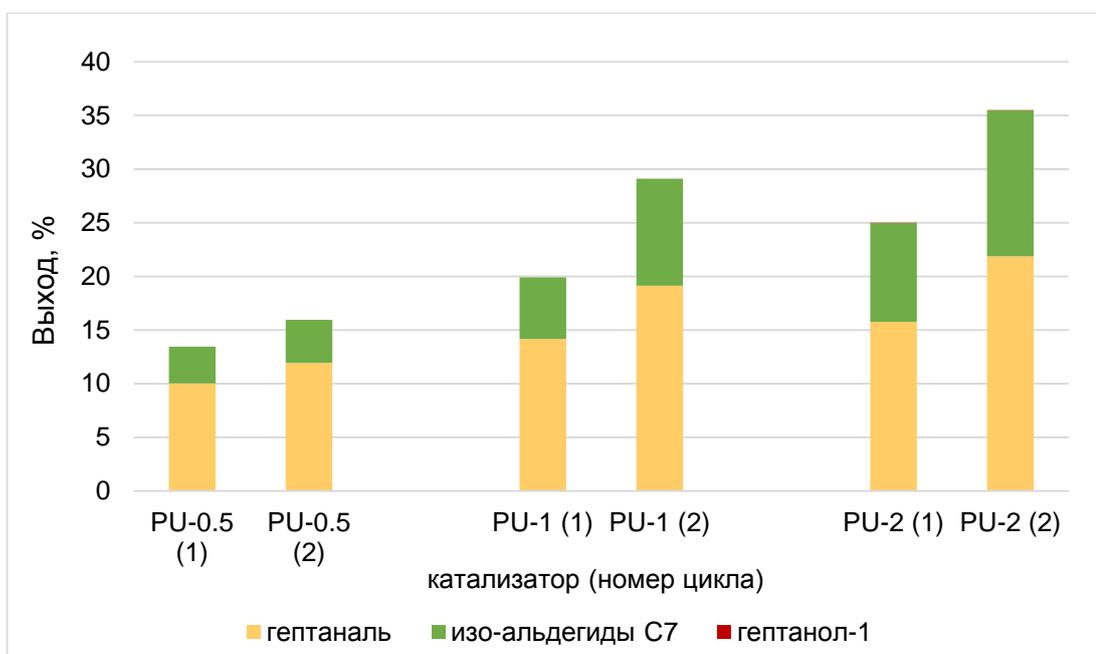


Рисунок 93. Гидроформилирование гексена-1 на катализаторах PU-0.5, PU-1 и PU-2. Условия: 100°C, 5 МПа, CO:H₂ (1:1), 3 ч, гексен-1 0.3 мл, растворитель — толуол 2.7 мл, PU-1 150 мг.

Катализатор PU-2 был исследован методом ИК-спектроскопии до и после использования в двух последовательных реакциях (Рисунок 94). Полученные спектры подтверждают образование уретановых связей в полимерной структуре катализатора: полосы, 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 [241]. Полосы с частотами колебаний около 2900 см⁻¹ относятся к CH₂-группам в составе фрагментов ТЕОА и диизоцианата. Те же полосы можно обнаружить и в ИК-спектре катализатора после двух последовательных реакций гидроформилирования, что свидетельствует о стабильности полимерной структуры катализатора

Был проведен более длительный каталитический опыт с увеличенным количеством катализатора PU-2, в ходе которого отслеживалось накопление продуктов реакции (Рисунок 95). Если альдегиды в существенном количестве 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.

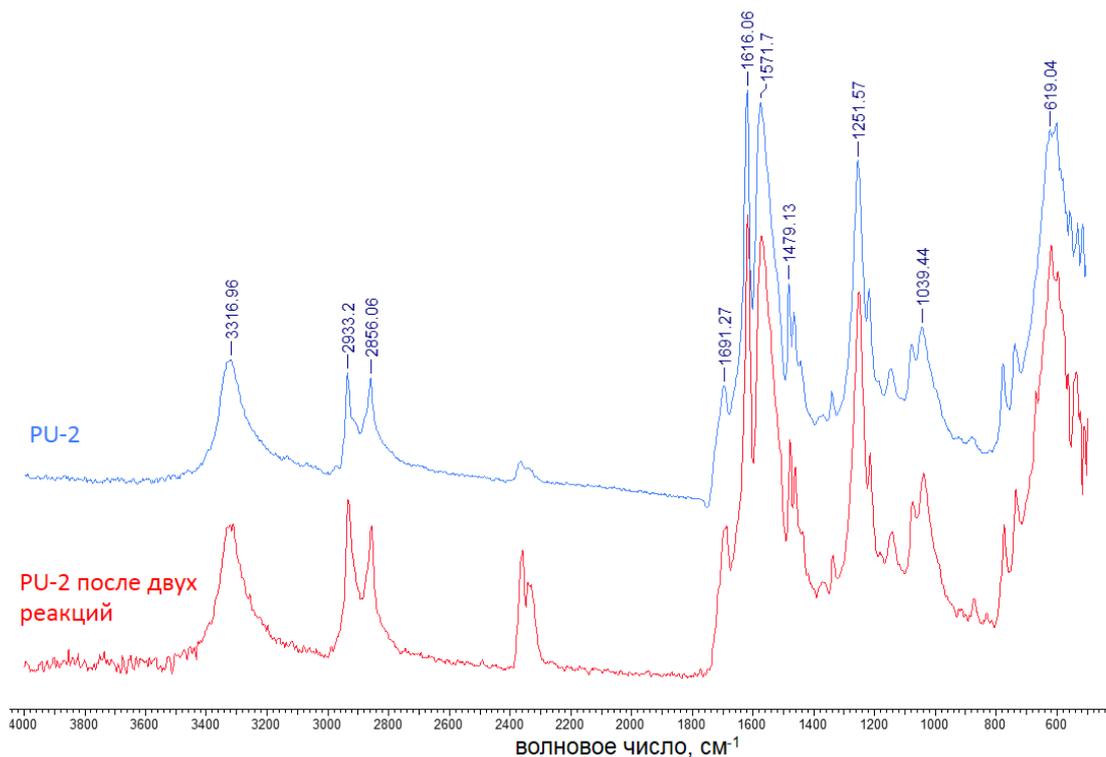


Рисунок 94. ИК-спектры катализатора PU-2 до и после использования в двух последовательных реакциях гидроформилирования.

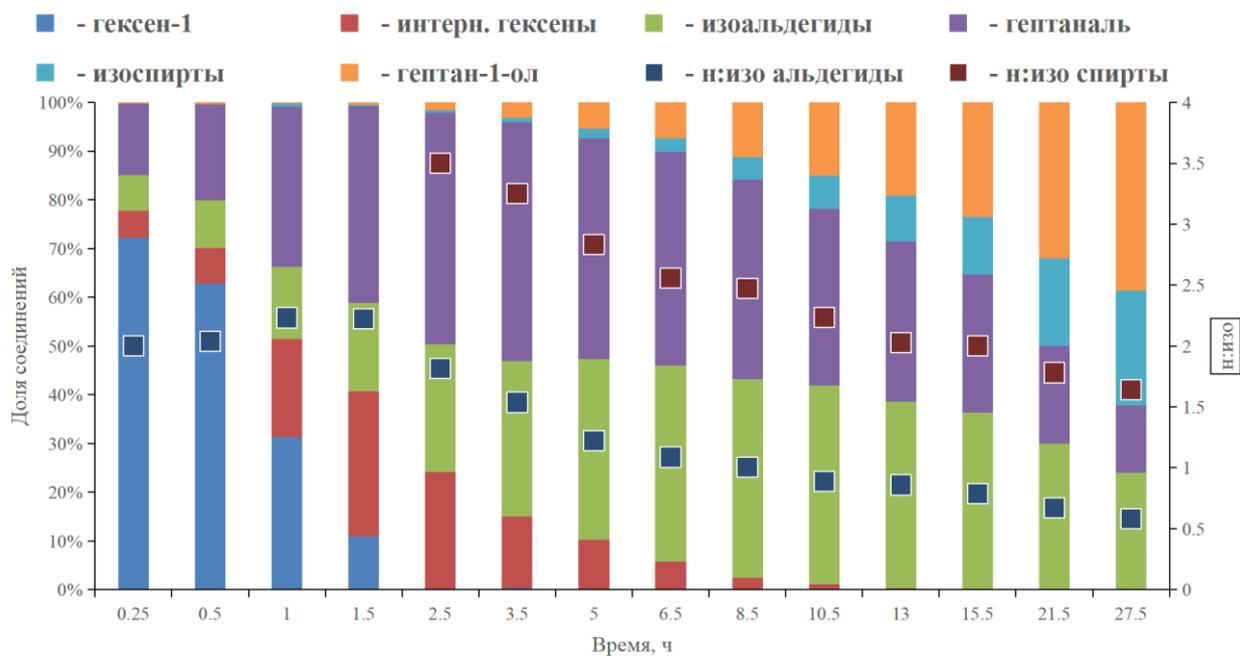


Рисунок 95. Распределение продуктов реакции гидроформилирования-гидрирования гексена-1 на катализаторе PU-2 по времени. Условия реакций: 100°C, 5 МПа CO:H₂ (1:1), гексен-1 0.5 мл, толуол 5 мл, PU-2 500 мг.

Таким образом, твердый полиуретановый катализатор на основе фазы Rh/ТЕОА был менее активен, чем сама жидкая фаза 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 аминоспиртов различного строения, разных методов синтеза полиуретана, порядка добавления реагентов) открывает широкие перспективы для дальнейших исследований. Стоит отметить, что ранее в литературе было опубликовано только одно сообщение о полиуретановом катализаторе гидроформилирования [242]: в этой работе полиуретановые фрагменты образовались из-за неполного превращения диизоцианата в его фосфиновое производное, которое впоследствии планировалось присоединить к молекуле полиэтиленгликоля. Тем не менее, авторы работы [242] сообщают об успешном применении полученного ими катализатора в гидроформилировании с возможностью повторного использования, что также подтверждает перспективность развития данного направления разработки катализаторов.

4.2.2. Каталитические системы на основе полиэтиленimina и полиаллиламина

4.2.2.1 Каталитические системы на основе PEI-600

Литературные данные [167,172], а также 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 полиэтиленimin и полиаллиламин, а также содержащих их материалов. Ранее была продемонстрирована низкая активность системы Rh/полиэтиленimin в гидроформилировании олефинов [117]. При этом использование в роли лиганда дешевого и широкодоступного полиэтиленimina, который производится в промышленных масштабах для применения в изготовлении бумаги, ПАВ, косметики, а также в качестве флокулянта [243,244], с экономической точки зрения выглядит достаточно привлекательно. Мы предположили, что активность такой системы в тандемной реакции может быть увеличена в результате метилирования аминогрупп полиэтиленimina за счет роста числа третичных атомов азота. Также, в отличие от авторов работы [117], мы использовали полиэтиленimin со средней молекулярной массой 600, а не 10 000 а.е.м., т.к. он гораздо менее вязкий и с ним проще работать, в т.ч. точно дозировать для каталитических опытов.

Метилирование PEI-600 производилось по реакции Эйшвайлера-Кларка (Рисунок 96). В этой реакции в качестве метилирующего агента используется смесь формальдегида и муравьиной кислоты.

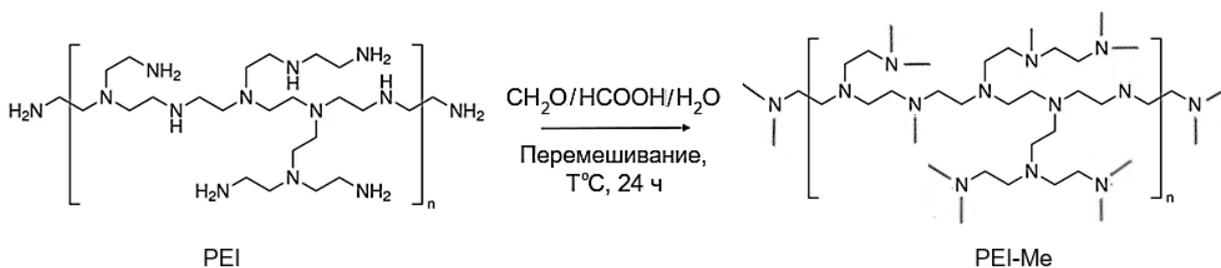


Рисунок 96. Схема реакции метилирования PEI-600.

В результате была получена вязкая жидкость оранжевого цвета. Ее анализировали методом спектроскопии ^1H ЯМР в D_2O (Рисунок 97).

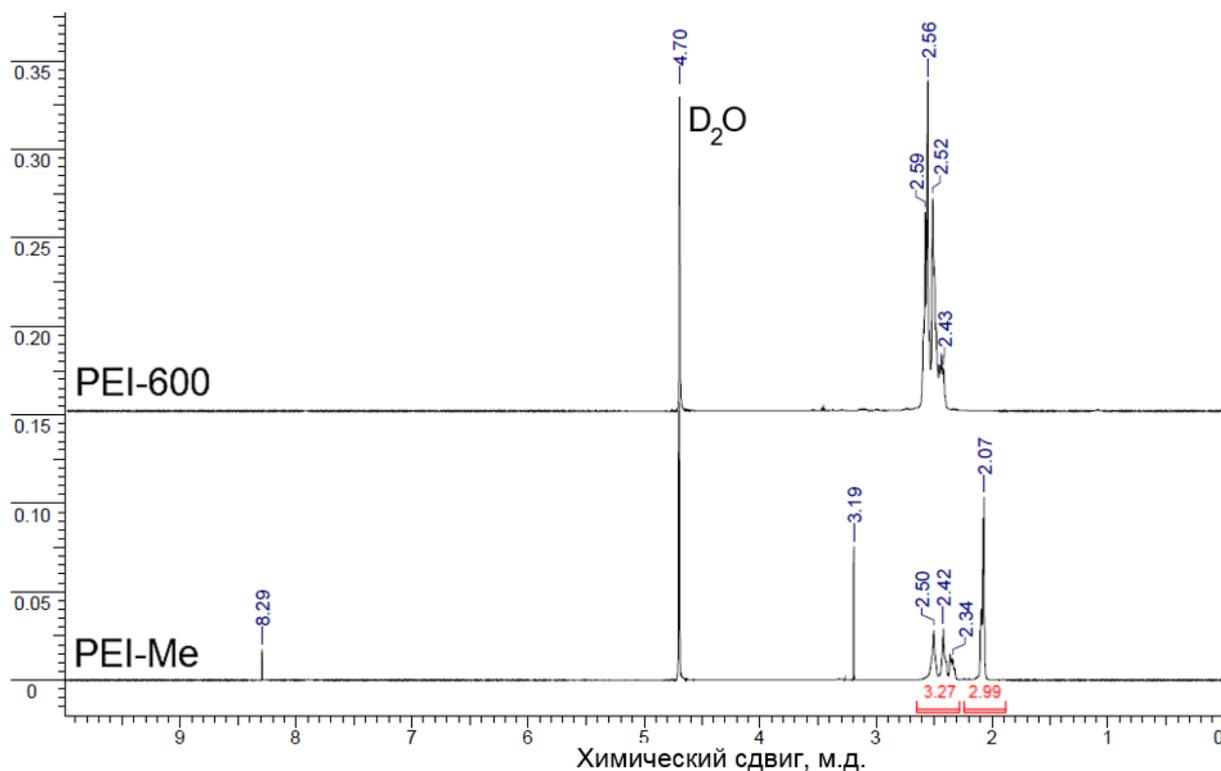


Рисунок 97. Спектры ^1H ЯМР исходного и метилированного PEI-600 в D_2O .

В спектре исходного PEI-600 протоны аминогрупп не проявляются из-за сильного взаимодействия с растворителем; в спектре PEI-Me видны принципиальные изменения в сравнении с исходным образцом: в области 2.07 м.д. имеются сигналы протонов метильных групп, связанных с атомами азота. Соотношения интегральных интенсивностей сигналов метильных и метиленовых групп макромолекулы близко к 1:1, что подтверждает успешную модификацию полиэтиленимина. Кроме того, в спектре содержатся сигналы при 8.29 и 3.19 м.д. Чтобы сделать более обоснованные предположения о природе этих сигналов, дополнительно были зарегистрированы спектры ЯМР ^{13}C PEI и PEI-Me в D_2O . После метилирования в спектре ^{13}C появляется новый сигнал при 170.37 м.д. Этот сигнал и сигнал при 8.29 м.д. в спектре ^1H , согласно литературным данным, соответствуют формиат-аниону [245]. Сигнал при 3.19 м.д. в таком случае можно отнести к протонам при соседних с

протонированными атомами азота атомах углерода в полимере ($R-\underline{C}H_2-NH^+R_2$). Предположительно, несмотря на обработку избытком щелочи в ходе синтеза, некоторое количество аминогрупп в метилированном полимере осталось в составе формиатных фрагментов. Интегральные интенсивности сигналов протона формиат-аниона и остальных протонов соотносятся как 1:125, что свидетельствует о сравнительно небольшой доле протонированных аминогрупп: нижнюю границу этого отношения в случае связывания всех атомов азота с муравьиной кислотой можно грубо оценить как 1:8 – 1:9 (более точная оценка затруднена в связи с нерегулярностью строения разветвленного PEI). Тем не менее, 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 (см. далее). Так, при добавлении раствора щелочи в D₂O в ампулу ЯМР, содержащую раствор PEI-Me в D₂O, мы наблюдали частичное выделение полимера в отдельную фазу. Таким образом, для получения стабильных двухфазных систем желательно частичное сохранение формиат-анионов в структуре макромолекулы.

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 Таблице 14.

Таблица 14. Гидроформилирование-гидрирование гексена-1 в системе Rh/PEI-Me в гомогенных условиях.

m (PEI-Me), мг	Конверсия гексена-1, %	Выход оксигенатов, %	Выход спиртов, %	<i>n.i.z.o</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, СО:Н₂ = 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 же почти линейно возрастает с увеличением количества PEI-Me. Обнаружено, что после реакции в смеси образуется

темный мелкодисперсный осадок. При больших загрузках PEI-Me (150-200 мг) связанный с родием полимер также склонен образовывать отдельную вязкую фазу, которая оказалась водорастворимой. Этот факт послужил основанием для попытки использования каталитической системы Rh/PEI-Me в условиях двухфазного катализа.

В случае же добавления неметилированного полиэтиленimina (5 мг), в аналогичных условиях были обнаружены только следовые количества альдегидов и интернальных гексенов, основная же масса гексена-1 не претерпела превращений. Следов гептанолов при этом обнаружено не было. По-видимому, неметилированный полиэтиленамин образует прочные комплексы с родием, неактивные как в гидроформилировании, так и в изомеризации положения двойной связи.

Каталитическая система Rh/PEI-Me оказалась активна в тандемном гидроформилировании-гидрировании стирола, а также внутренней двойной связи циклогексена (Таблица 15). В последнем случае стадия гидроформилирования проходила существенно медленнее, чем для терминальных олефинов, что объясняется её меньшей стерической доступностью.

Таблица 15. Гидроформилирование-гидрирование непредельных субстратов на Rh/PEI-Me.

Субстрат	Доля непрореагировавшего субстрата	Доля оксигенатов	Доля спиртов	<i>н.изо</i>
Октен-1	<0.1	0.77	0.11	1.5
Стирол	0.39	0.61	0.11	0.5
Циклогексен	0.85	0.15	0.02	-
Тримеры пропилена*	0.61	0.39	0.09	н/д

Условия: раствор Rh/PEI-Me 50 мг, толуол 2 мл, субстрат 1.9 ммоль, 100°C, давление синтез-газа 5.0 МПа, CO:H₂ = 1:1, 4 ч. *Тримеры пропилена 0.5 мл, толуол 3.5 мл, 125°C, 7.0 МПа, раствор Rh/PEI-Me 100 мг, 24 ч, автоклав объемом 20 мл.

В более жестких условиях и при увеличении времени реакции, удалось получить спирты также из промышленной смеси тримеров пропилена, содержащей интернальные и терминальные олефины (преимущественно C₉) как линейного, так и разветвленного строения.

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 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. Фотография использованной для дистилляции установки, а также результаты опытов приведены на Рисунке 98.

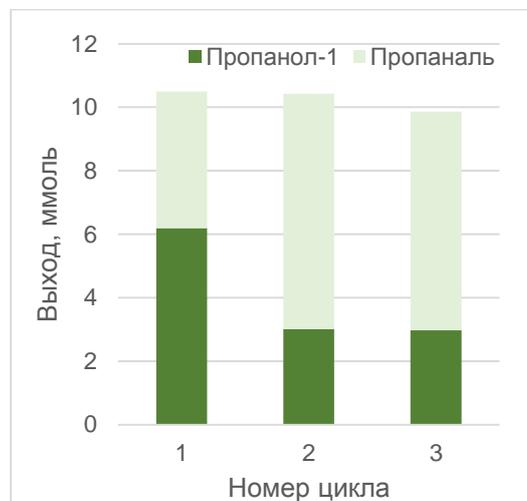
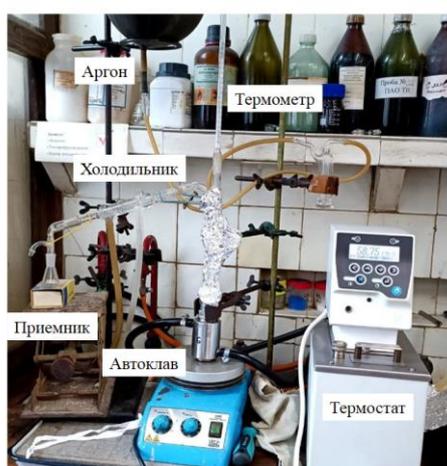


Рисунок 98. Установка для отделения пропаноля и пропанола-1 от каталитического раствора методом атмосферной перегонки и результаты каталитических опытов по гидроформилированию-гидрированию этилена в системе Rh/PEI-Me. Условия реакций: раствор Rh/PEI-Me 500 мг, толуол 9.5 мл, этилен 0.55 МПа (0.3 г, 10.7 ммоль), 100°C, давление синтез-газа 5.45 МПа, CO:H₂ = 1:1, общее давление 6.0 МПа, 3 ч.

При выбранном режиме дистилляции, пропанол-1 и пропаналь, а также гептан (внутренний стандарта для ГЖХ), полностью отделялись от раствора катализатора. В трех последовательных экспериментах наблюдалось почти количественное превращение этилена в оксигенаты C₃. 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 и их производных). 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, продукты восстановительного гидроформилирования которых гораздо сложнее отделить методом дистилляции. В качестве неполярного растворителя, вместе с субстратом и продуктами образующего неполярную фазу, был выбран додекан.

После успешного проведения реакции гидроформилирования-гидрирования гексена-1 и разгерметизации автоклава наблюдалось активное выделение газа из смеси, при этом образовывалась густая пена, свидетельствующая о поверхностно-активных свойствах метилированного полиэтиленмина. Непосредственно после реакции пенистая смесь имеет красно-розовый цвет. Постепенно она расслаивается с образованием двух жидких фаз, причем верхняя фаза оказывается бесцветной, а нижняя изменяет цвет с красного на темно-зеленый. В нижней фазе также присутствует небольшое количество мелкодисперсного темного осадка. В таком виде система стабильна и может храниться в комнатных условиях несколько дней без видимых изменений, однако интенсивное перемешивание на воздухе приводит к перемене цвета нижней фазы с зеленого на темно-желтый.

На Рисунке 99 представлены результаты опытов по многократному использованию содержащей комплекс Rh/PEI-Me водной фазы в реакции гидроформилирования-гидрирования гексена-1. Хроматографический анализ неполярной фазы в этой серии производился без внутренних стандартов, поэтому на рисунке представлено распределение соответствующих площадей пиков на хроматограммах. После последней реакции смесь проанализировали с добавлением внутренних стандартов (гептан для определения гексенов и октанол-1 для определения оксигенатов), в результате чего было установлено, что в верхней фазе гексены и C_7 -оксигенаты присутствуют в количестве около 75% от исходного количества гексена-1. Порядка 10% также обнаружено посредством экстракции продуктов из водной фазы 2.5 мл чистого додекана, причем более 95% из них приходится на спирты. Не исключено, что оставшаяся часть не только составляет механические потери, но и в некоторой степени продолжает удерживаться полимерсодержащей водной фазой. Тем не менее, установлено, что большая часть продуктов реакции (и непрореагировавшего субстрата) содержится именно в неполярной фазе, поэтому данные по распределению площадей пиков могут служить для приблизительной оценки стабильности системы.

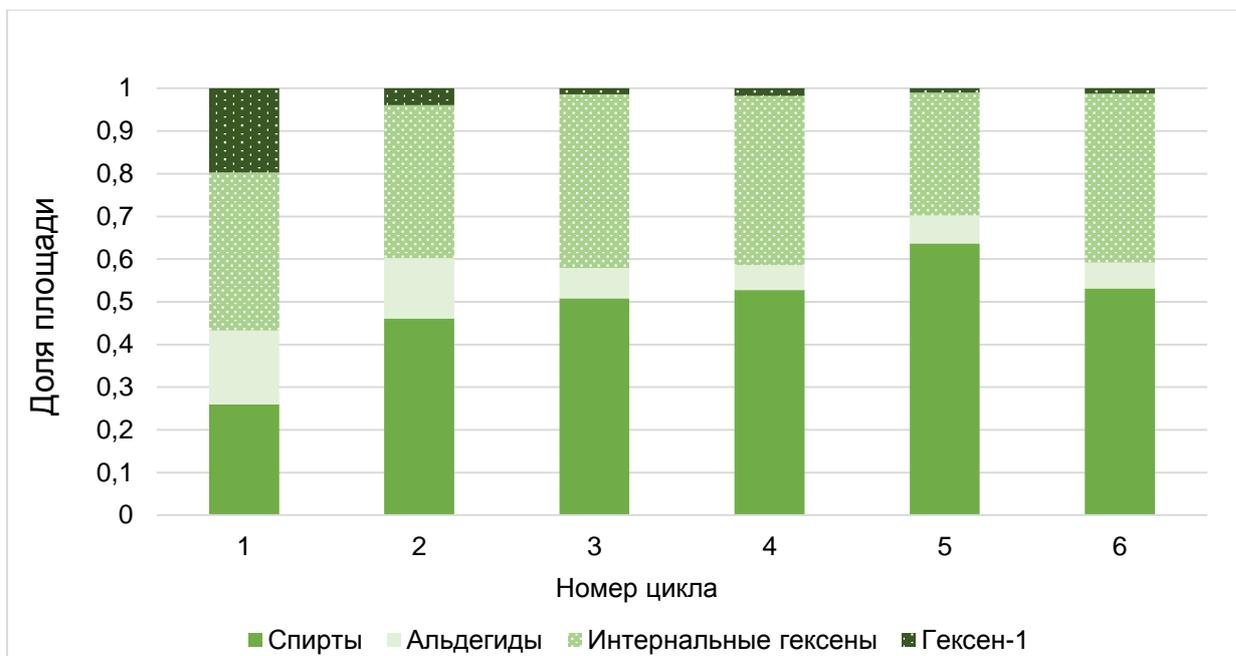


Рисунок 99. Гидроформилирование-гидрирование гексена-1 в двухфазной системе Rh/PEI-Me/вода – додекан. Условия: раствор Rh/PEI-Me 250 мг, вода 1.25 мл, гексен-1 0.3 мл, додекан 1.5 мл, 100 °С, давление синтез-газа 5.0 МПа, CO:H₂ = 1:1, 3 ч.

Скорости обеих стадий тандемного гидроформилирования-гидрирования 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.

Чтобы оценить степень вымывания родия, в органическую фазу, отобранную после пятого цикла добавили 0.5 мл октена-1 и перемешивали ее в условиях реакции (5.0 МПа синтез-газа и 100 °С) в течение получаса. Конверсия октена-1 составила всего 4%, выход альдегидов – около 1%. Для сравнения был проведен аналогичный опыт с раствором 0.25 мг Rh(acac)(CO)₂ в 1.8 мл додекана, что соответствует 12% от количества родия, первоначально содержавшегося в полярной фазе в двухфазной системе. В этом случае конверсия октена-1 достигла 98% с выходом альдегидов 58%. Эти данные позволяют сделать вывод, что родий вымывается в неполярную фазу в небольших количествах, существенно менее 10% за цикл, что соответствует стабильности результатов каталитических опытов при многократном использовании.

Хроматографические данные (также в долях от общей площади пиков), описывающие ход реакции во времени, приведены на Рисунке 100. Т.к. в предыдущей серии опытов показано, что активность системы в первом каталитическом испытании отличается от

активности в последующих, временная зависимость состава смеси изучалась на примере повторного (второго) использования водной фазы в реакции гидроформилирования-гидрирования.

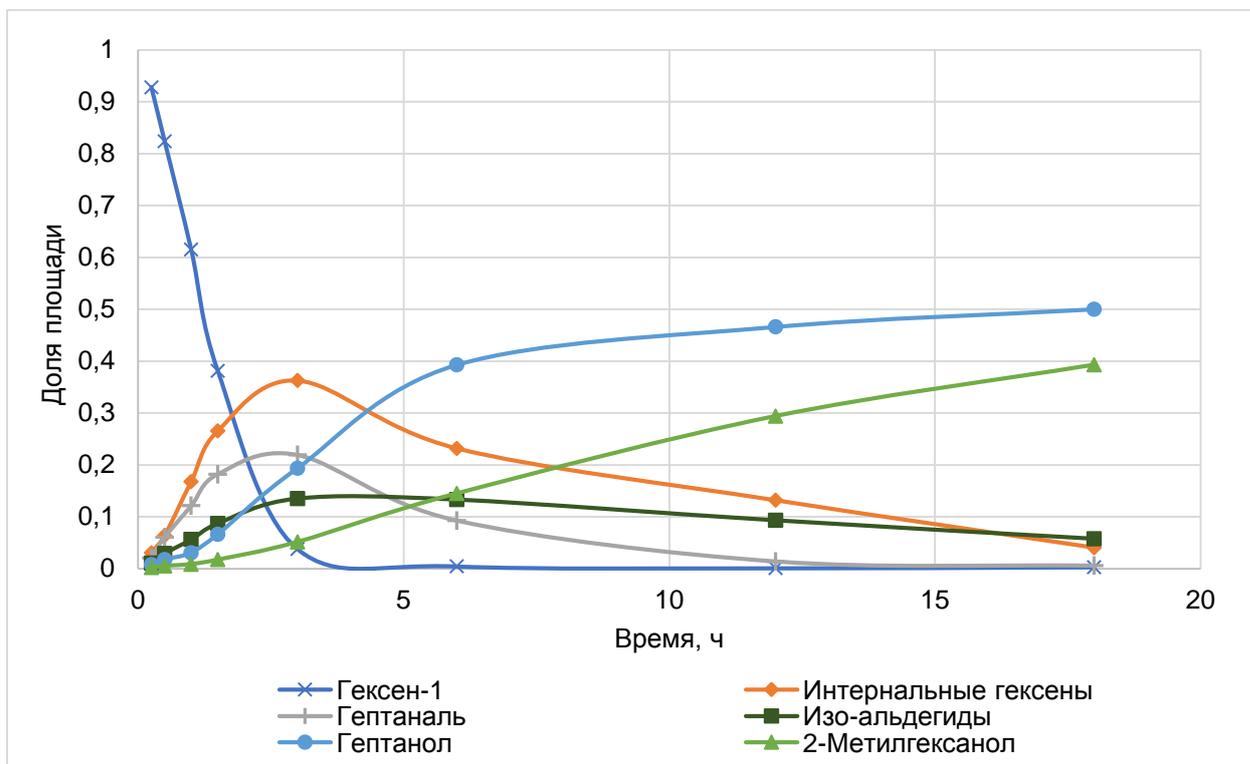


Рисунок 100. Изменение состава продуктов гидроформилирования-гидрирования гексена-1 двухфазной системе Rh/PEI-Me/вода – додекан во времени (в неполярной фазе). Условия: раствор Rh/PEI-Me 250 мг + вода 1.25 мл (фаза использована в одной реакции, условия как на Рисунке 99), гексен-1 0.5 мл, додекан 1.5 мл, 100°C, давление синтез-газа 5.0 МПа, CO:H₂ = 1:1.

Как альдегиды, так и образующиеся из них спирты, присутствовали в смеси уже после первых 15 минут реакции. Параллельно проходила реакция изомеризации положения двойной связи гексена-1: доля интернальных гексенов достигала максимума около временной отметки 3 часа, после чего начинала снижаться за счет гидроформилирования этих соединений. В это же время достигается максимальное значение содержания альдегидов, впоследствии гидрирующихся в спирты, при этом гидрирование гептанала проходило быстрее, чем образование спирта из его изомера 2-метилгексаналя. После 18 часов реакции, в смеси осталось около 5% 2-этилпентанала, образовавшегося из гексена-2, который практически не вступал в реакцию гидрирования.

Таким образом, процедура метилирования полиэтиленimina существенно улучшает перспективы его использования в родий-катализируемом тандемном

гидроформилировании-гидрировании широкого круга непредельных субстратов в условиях как гомогенного, так и двухфазного катализа.

4.2.2.2. Гетерогенные катализаторы на основе гибридных материалов ВР-1 и WР-1

Группой профессора Розенберга из Университета Монтаны, США на основе полиэтиленimina и полиаллиламина были разработаны гибридные кремнийсодержащие материалы ВР-1 и WР-1 (Рисунок 101). Их получают путем прививания соответствующего полимера на мезопористую силикатную подложку, предварительно обработанную смесью хлорпропил- и метилтрихлорсилана.

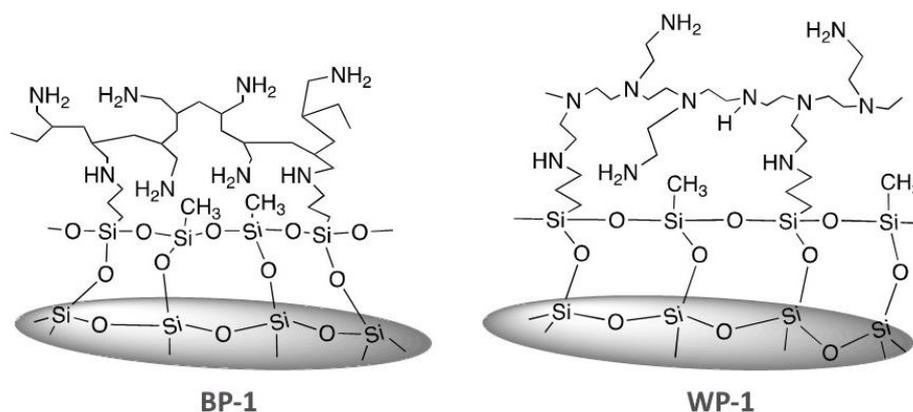


Рисунок 101. Гибридные материалы ВР-1 и WР-1.

Данные материалы совмещают высокую плотность функциональных групп с прочностью силикатной матрицы. Их предлагается использовать в горнодобывающей промышленности для сорбирования металлов из сточных вод [246], а также в качестве основы для создания катализаторов различных процессов [247,248].

Ранее в нашей лаборатории были получены фосфинсодержащие родиевые катализаторы на основе материала ВР-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 ВР-1 и WР-1, а также на их метилированные производные. Метилирование производилось по реакции Эйшвайлера-Кларка (Рисунок 102).

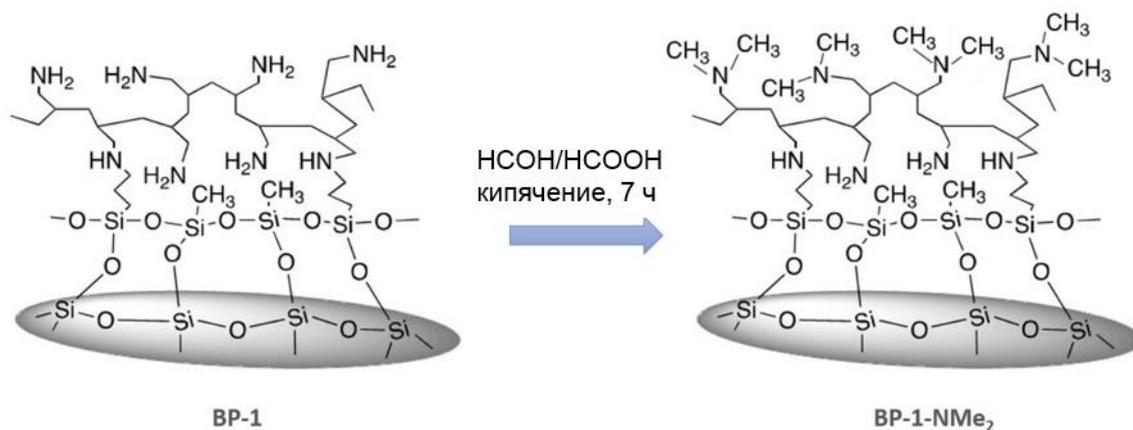


Рисунок 102. Схема метилирования материала BP-1 по реакции Эйшвайлера-Кларка.

В Таблице 16 представлено массовое содержание азота, углерода и водорода в исходных и метилированных материалах.

Таблица 16. Результаты элементного анализа материалов BP-1 и WP-1 до и после метилирования.

Образец	С, % масс.	Н, % масс.	Н, % масс.	Н:Н (мольн.)	С:Н (мольн.)
BP-1	10.85	2.36	3.05	10.83	4.14
BP-1-NMe ₂	13.50	2.80	2.56	15.30	6.15
WP-1	11.88	2.79	4.29	9.12	3.23
WP-1- NMe ₂	14.34	3.48	3.04	16.04	5.51

Как и ожидалось, после метилирования в обоих случаях увеличилась массовая доля углерода и водорода. Теоретически при метилировании аминогрупп отношение количества «новых» атомов водорода к числу «новых» атомов углерода должно было составить 2 :1, но для полученных метилированных материалов это отношение несколько больше: оно составляет 2.2 :1 для BP-1- NMe₂ и 3 :1 для WP-1- NMe₂. Это может свидетельствовать о том, что в материалах задерживаются остатки использованных в синтезе растворителей.

Материалы были изучены методом низкотемпературной сорбции-десорбции азота (Таблица 17, Рисунок 103).

Таблица 17. Результаты исследования поверхности материалов ВР-1 и WР-1 до и после метилирования методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

Материал	$S_{БЭТ}, \text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний диаметр пор, нм
ВР-1	221	0.81	8.7
ВР-1-NMe ₂	194	0.69	8.7
WР-1	171	0.87	11.9
WР-1-NMe ₂	167	0.85	12.1

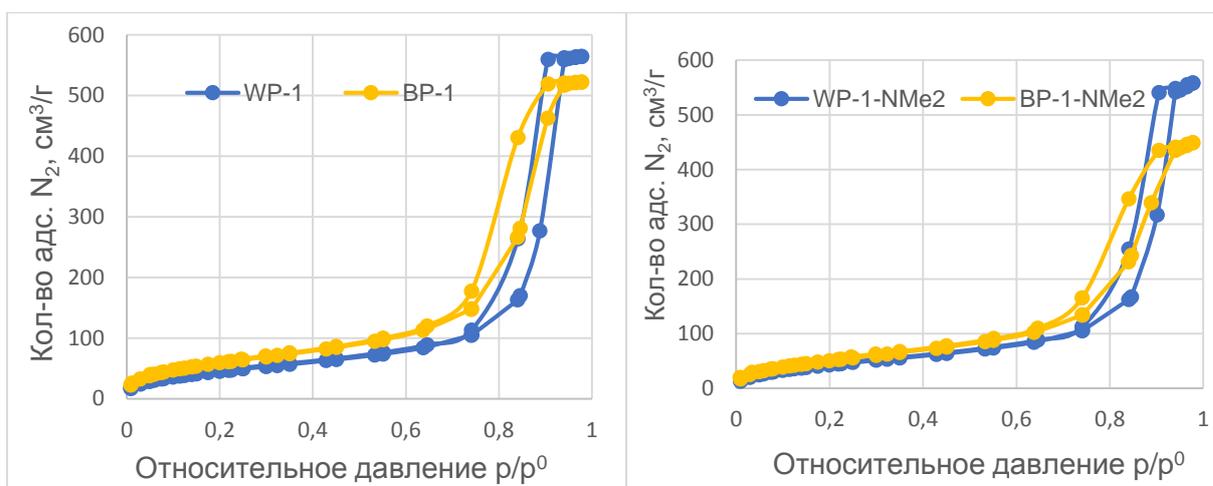


Рисунок 103. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для материалов ВР-1 и WР-1 до и после метилирования.

Метилирование обоих материалов несколько снижает площадь поверхности, однако понижение составило только 12 и 6% для ВР-1 и WР-1, соответственно. Средний диаметр пор при метилировании практически не изменяется.

Материалы ВР-1 и WР-1, а также их метилированные производные ВР-1-NMe₂ и WР-1-NMe₂, обрабатывали раствором ацетилацетоната дикарбонила родия в хлористом метиле, и, после промывания и сушки, получали катализаторы, массовое содержание родия в которых указано в Таблице 18.

Массовое содержание родия во всех образцах оказалось близким и составило около 2%. Интересно, что в процессе нанесения родия в некоторых случаях реакционная смесь меняла цвет от желтого, цвета исходного раствора родиевого комплекса в метиле, через оранжевый до темно-коричневого. Такие изменения наблюдались для образцов К_N, К_W и К_S, которые, в отличие от К_R, содержат в своей структуре существенное количество третичных атомов азота. Тем не менее, после промывания и сушки коричневый цвет сохранялся только у катализатора К_N, все остальные образцы в конечной форме были желтыми.

Таблица 18. Содержание родия в катализаторах K_R , K_N , K_W и K_S (АЭС ИСП).

Образец	Подложка	Содержание Rh, % масс.
K_R	BP-1	1.86
K_S	WP-1	2.08
K_N	BP-1-NMe ₂	1.93
K_W	WP-1-NMe ₂	2.14

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 Таблице 19.

В исследуемых условиях, классические безлигандная и родийфосфиновая каталитические системы, обладая высокой активностью в гидроформилировании, не обеспечивают превращения альдегидов в спирты. Ранее описанная гомогенная система Rh/TMPDA успешно катализирует tandemную реакцию гидроформилирования-гидрирования, хотя ее активность в гидроформилировании ниже по сравнению с двумя первыми. То же самое можно сказать и о полученных твердых катализаторах: при более низком по сравнению с $Rh(acac)(CO)_2$ выходом оксигенатов, во всех случаях фиксировалось образование спиртов C_9 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 твердых катализаторов оказались близки.

Таблица 19. 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>н:изо</i> общ.	Спирты, %	<i>н:изо</i> спирты
Rh(acac)(CO) ₂ [a]	100	<1	2	97	0.9	-	-
Rh(acac)(CO) ₂ / PPh ₃ [б]	100	<1	<1	99	2.4	<1	-
Rh(acac)(CO) ₂ / TMPDA [в]	97	25	3	56	2.0	16	3.0
K _N ^[г]	97	29	10	27	2.1	34	3.1
K _N * ^[г]	98	22	11	32	2.0	34	3.1
K _W ^[г]	94	21	18	7	2.1	52	2.4
K _W * ^[г]	98	23	10	24	2.0	41	3.0
K _R ^[г]	98	24	7	62	1.9	6	5.0
K _R * ^[г]	98	23	7	70	1.9	-	-
K _S ^[г]	71	30	4	56	2.1	10	2.5
K _S * ^[г]	96	29	5	61	2.0	5	4.0

Условия: октен-1 0.6 мл (4 ммоль), толуол 2 мл, 80°C, синтез-газ (CO:H₂=1:3) 6.0 МПа, 5 ч; [a] Rh(acac)(CO)₂ 2 мг (0.008 ммоль); [б] Rh(acac)(CO)₂ 2 мг (0.008 ммоль), PPh₃ 6 мг (0.023 ммоль); [в] Rh(acac)(CO)₂ 2 мг (0.008 ммоль), TMPDA 0.005 мл (0.03 ммоль); [г] твердый катализатор 30 мг, * - повторное использование.

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.

Сначала была исследована зависимость состава смеси продуктов от температуры реакции, причем, поскольку вымывание родия также может зависеть от температуры, при каждом значении температуры проводилось по две последовательных реакции (Рисунок 104).

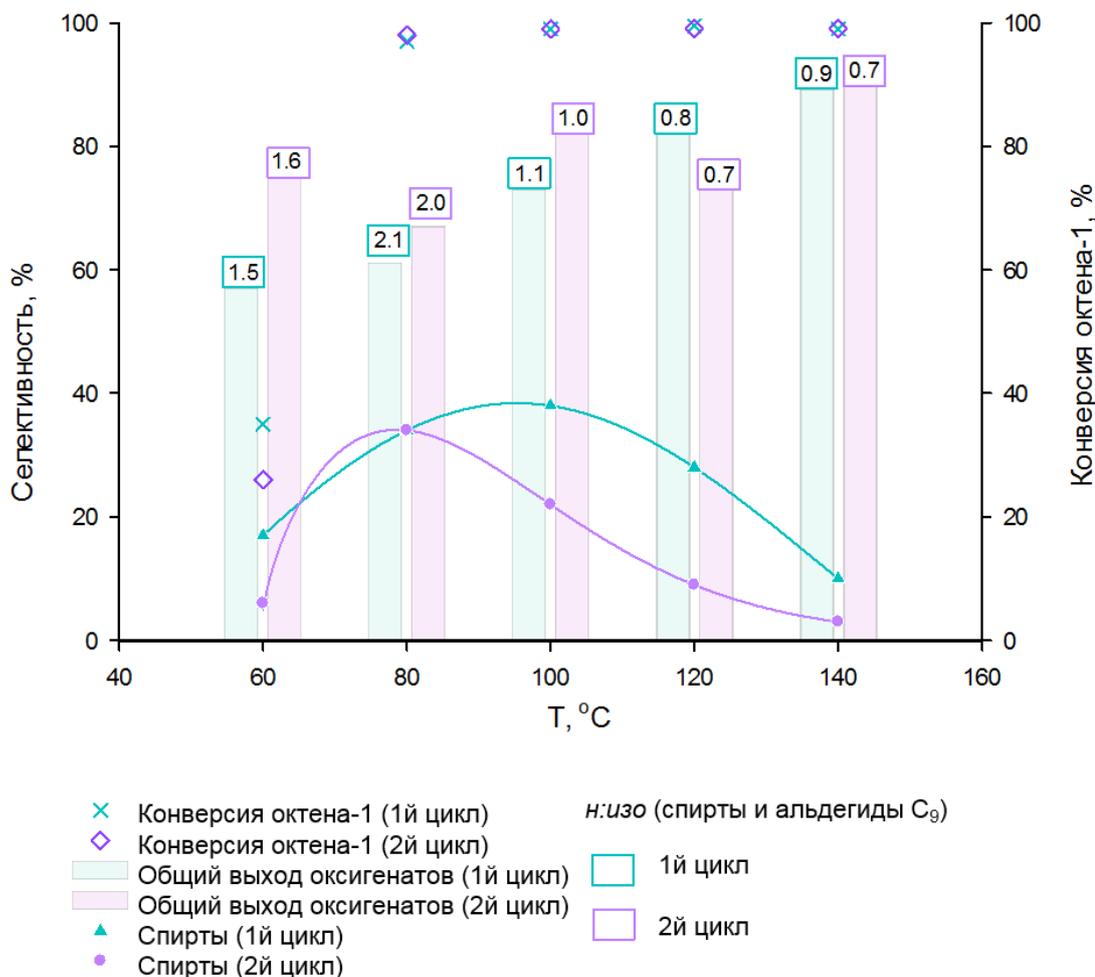


Рисунок 104. Гидроформилирование-гидрирование октена-1 на катализаторе K_N при различных температурах. Условия: K_N 30 мг, октен-1 0.6 мл (4 ммоль), толуол 2 мл, синтез-газ ($CO:H_2=1:3$) 6.0 МПа, 5 ч.

При 60°C в обеих реакциях наблюдалась достаточно низкая конверсия октена-1 (около 30%), тогда как при более высоких температурах она достигала значений, близких к 100%, как в первом, так и во втором использовании. Селективность по оксигенатам в первом цикле последовательно возрастала с ростом температуры, однако зависимость селективности по спиртам имеет другой характер: на ней наблюдался максимум при температурах 80-100°C, после чего выход спиртов снижался с дальнейшим ростом температуры. Как было показано ранее, такая зависимость характерна для реакции гидрирования альдегидов в системах Rh/NR_3 . При температурах 80-140°C не наблюдается существенного падения суммарного выхода оксигенатов от первого к второму циклу, тогда как выходы спиртов в большинстве случаев снижались. При 80°C выходы спиртов оказались наиболее стабильны, в связи с чем дальнейшие исследования велись именно при этой температуре.

На Рисунке 105 представлены результаты опытов по изучению влияния давления и состава синтез-газа на селективности по альдегидам и спиртам.

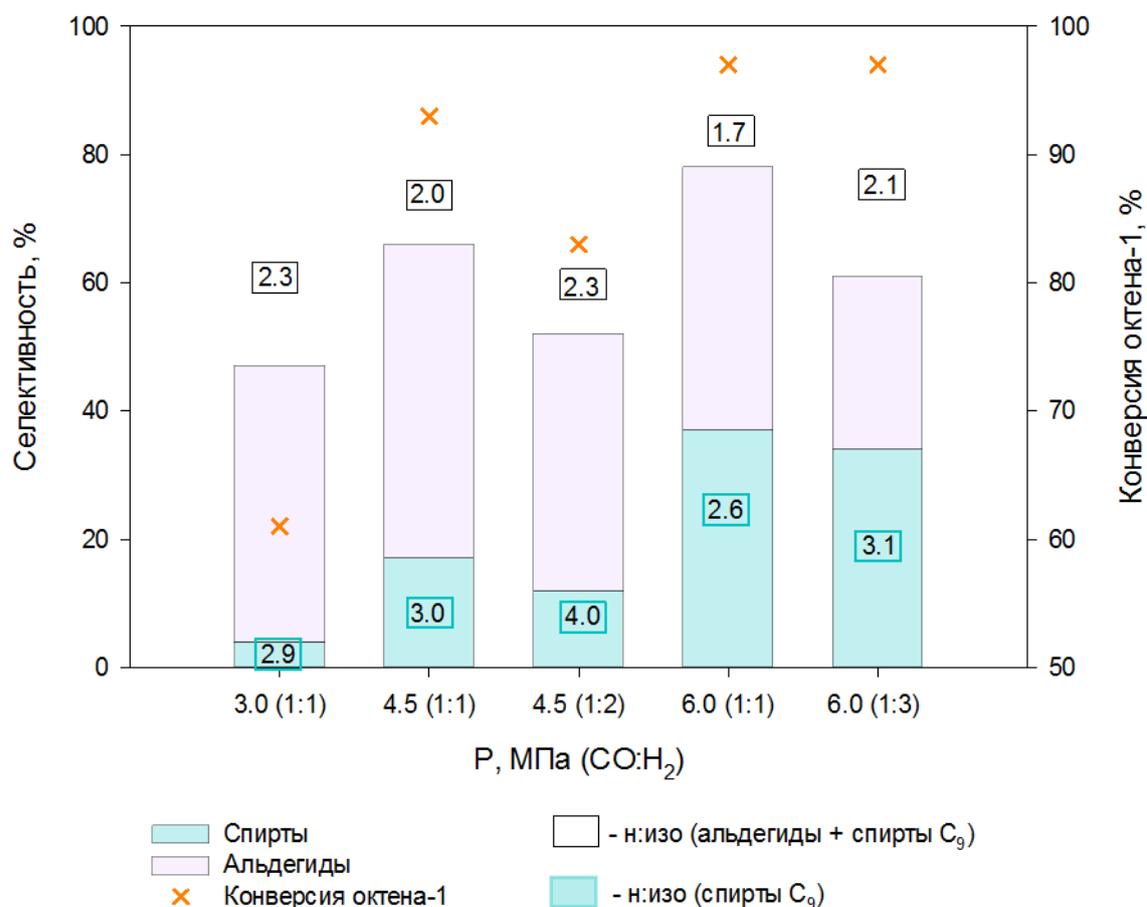


Рисунок 105. Гидроформилирование-гидрирование октена-1 на катализаторе K_N при различных давлениях и составах синтез-газа. Условия: K_N 30 мг, октен-1 0.6 мл (4 ммоль), толуол 2 мл, 80°C, 5 ч.

Конверсия октена-1, а также селективность реакции по оксигенатам и по спиртам последовательно возрастают с увеличением давления синтез-газа при соотношении $CO:H_2 = 1:1$. При увеличении парциального давления водорода и постоянном общем давлении газовой смеси наблюдается снижение селективности реакции по оксигенатам, сопровождающееся также увеличением скорости гидрирования октенов с образованием октана. В то же время, доля альдегидов, подвергшихся гидрированию до спиртов, также увеличивается, в связи с чем падение селективности по оксигенатам не приводит к существенному снижению выхода спиртов. В целом можно сказать, что на выход целевых продуктов общее давление оказывает более значительное влияние, чем состав синтез-газа, при изменении обоих параметров в изучаемых пределах.

Как было отмечено ранее, для гомогенных систем типа Rh/NR_3 присутствие в газовой смеси монооксида углерода необходимо для успешного протекания не только

гидроформилирования, но и гидрирования альдегидов. Для катализатора K_N установлена аналогичная закономерность (Таблица 20).

Таблица 20. Результаты опытов по гидрированию октена-1 и нонаналь на катализаторе K_N в присутствии и в отсутствие монооксида углерода.

Субстрат	Состав газа	Результаты
Октен-1	H_2 , 4.5 МПа	Выход октана 100%
Нонаналь	H_2 , 4.5 МПа	Выход нонанола-1 2%
Нонаналь	Синтез-газ ($CO:H_2 = 1:3$), 6.0 МПа	Выход нонанола-1 51%

Условия: K_N 30 мг, октен-1 0.6 мл (4 ммоль), толуол 2 мл, 80°C, 5 ч

Интересно, что в отсутствие CO и альдегида катализатор оказался активен в гидрировании не только олефинов, но и ароматических соединений: около 7% использованного в качестве растворителя толуола было переработано в метилциклогексан. Мы не наблюдали образования этого продукта ни в одном другом опыте, проведенном в рамках настоящей работы, включая эксперимент с нонаналем и водородом. По-видимому, активность катализатора в гидрировании ароматических фрагментов проявляется именно в отсутствие как, собственно, монооксида углерода, так и карбонильной группы в составе молекулы альдегида, которая, вероятно, в условиях реакции взаимодействует с родием, хотя почти не подвергается гидрированию. Причиной возрастания активности катализатора в гидрировании ароматических соединений в отсутствие CO может быть образование наночастиц родия под действием водорода: об их использовании в этой реакции сообщается в работе [249].

Далее исследовалась стабильность и активность катализатора K_N в среде различных растворителей (Рисунок 106). Наиболее высокой селективностью по спиртам характеризовались реакции в ТГФ, однако их выход несколько снижался при повторном использовании. Данное снижение наблюдалось также в этаноле и *n*-гептане, тогда как в толуоле выход спиртов сохранялся практически неизменным. Без растворителя тандемный процесс также шел достаточно активно: в пересчете на абсолютные единицы количества вещества, выходы спиртов в таких реакциях были сопоставимы с полученными с использованием растворителей.

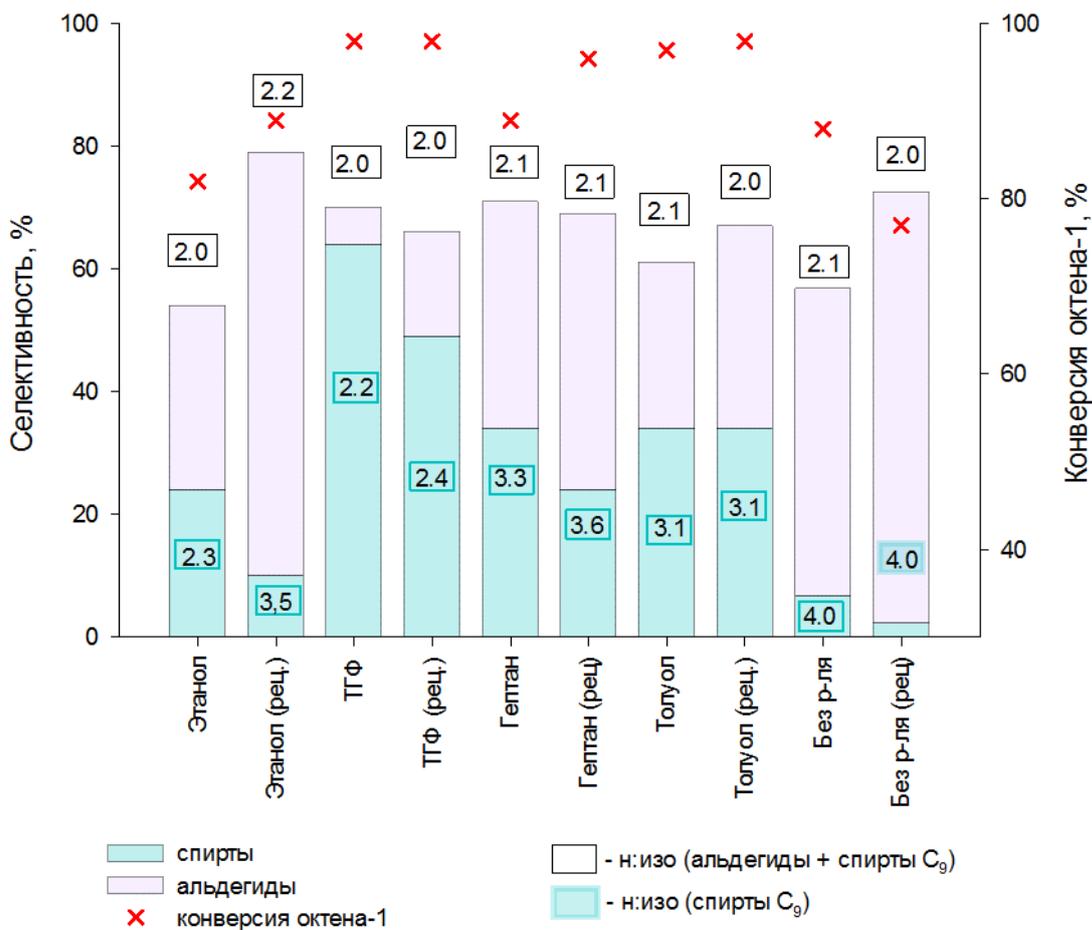


Рисунок 106. Гидроформилирование-гидрирование октена-1 на катализаторе K_N в различных растворителях. Условия: K_N 30 мг, октен-1 0.6 мл (4 ммоль), растворитель 2 мл, 80°C, синтез-газ ($CO:H_2=1:3$) 6.0 МПа, 5 ч. Для опытов без растворителя: октен-1 2 мл (13 ммоль).

На Рисунке 107 изображена зависимость состава смеси продуктов реакции от времени. Эта серия опытов также проводилась с единожды использованной в пятичасовой реакции порцией катализатора. Наблюдаемые закономерности похожи на те, что были получены для двухфазной системы додекан-вода/Rh/PEI-Me: альдегиды и спирты также 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. В данном случае, однако, более интенсивна побочная реакция гидрирования олефинов, которая обеспечивает 6%-ный выход октана. Рассчитанное при выходе спиртов около 70% значение TOF образования спиртов C_9 составляет 151 ч^{-1} .

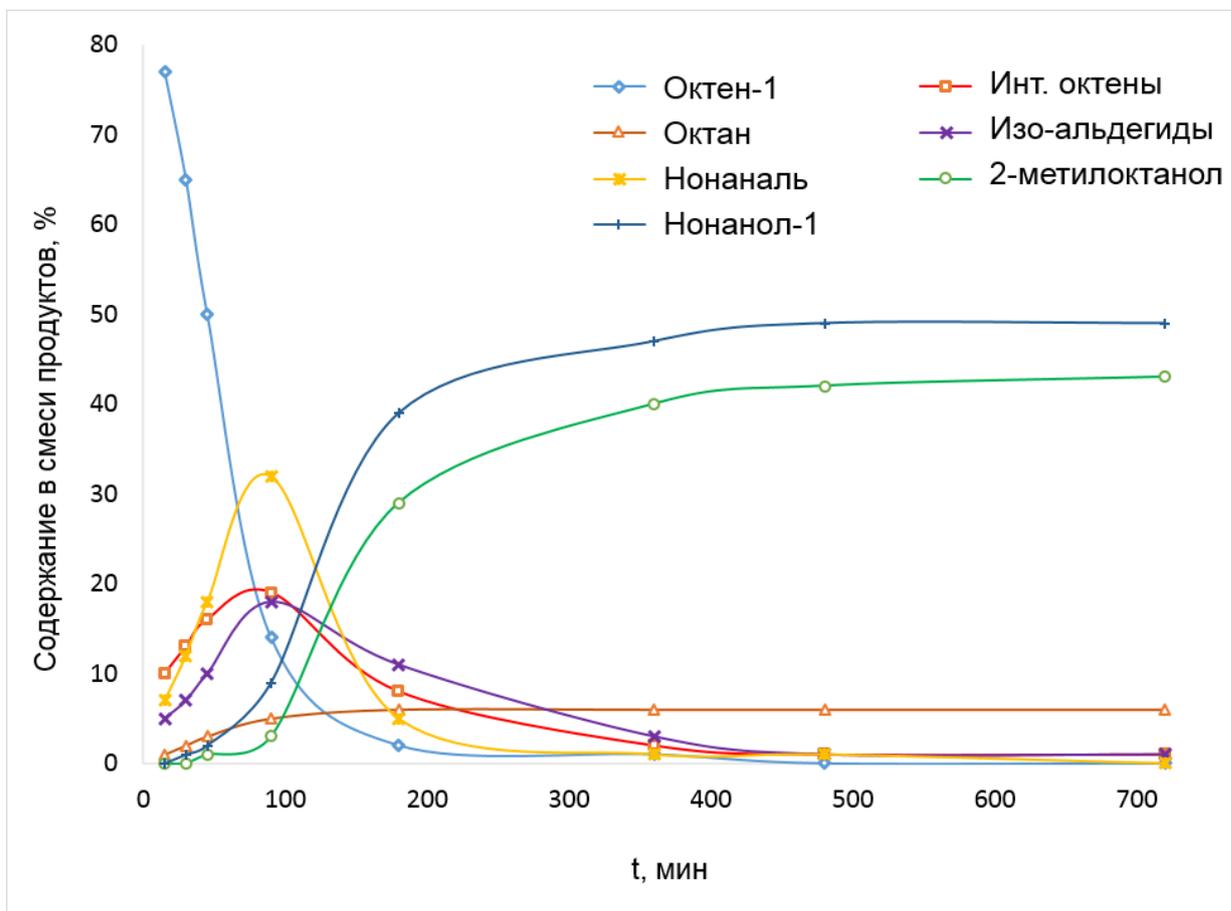


Рисунок 107. Изменение состава продуктов гидроформилирования-гидрирования октена-1 на катализаторе K_N во времени (второе использование). Условия: K_N 50 мг, октен-1 0.9 мл (6 ммоль), толуол 3.3 мл, 80°C, синтез-газ ($CO:H_2=1:3$) 6.0 МПа.

Катализатор K_N был активен в тандемном гидроформилировании-гидрировании ряда непредельных субстратов (Таблица 21). Для гексена-1 наблюдается селективность по альдегидам и спиртам, близкая 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 [148]; далее оба альдегида превращались в спирты, которые, как и для алифатических субстратов, являлись основными продуктами реакции.

Таблица 21. Гидроформилирование-гидрирование различных непредельных субстратов в присутствии катализатора K_N .

Субстрат	Конверсия %	Селективность					
		Инт. олефины, %	Гидрированный 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	-

Условия: K_N 30 мг, субстрат 4 ммоль, толуол 2 мл, 80°C, синтез-газ ($CO:H_2=1:3$) 6.0 МПа, 5 ч. [а] р (CH_2CH_2) = 0.5 МПа; [б] конверсия оценивалась только по количеству жидких продуктов, определенному методом ГЖХ с внутренним стандартом, газовая смесь не анализировалась, поэтому выход возможной побочной реакции гидрирования этилена до этана неизвестен; [в] циклогексан; [г] этилбензол.

Интересно, что в случае этилена с удовлетворительной скоростью проходила только первая стадия тандемного 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 (110°C, общее давление 9.0 МПа, 50 мг катализатора, 10 мл толуола, $этилен:CO:H_2 = 1:2:2$) реакция тандемного гидроформилирования-гидрирования этилена также возможна – за 3 часа выход пропанола-1 составил 25% (при 65%-ном выходе пропаноля). Катализатор был использован в тех же условиях повторно, выходы спирта и альдегида составили 22 и 64%, соответственно.

Далее, катализаторы K_N и K_W были испытаны в сериях пяти последовательных экспериментов по тандемному гидроформилированию-гидрированию октена-1. Результаты опытов представлены на Рисунке 108.

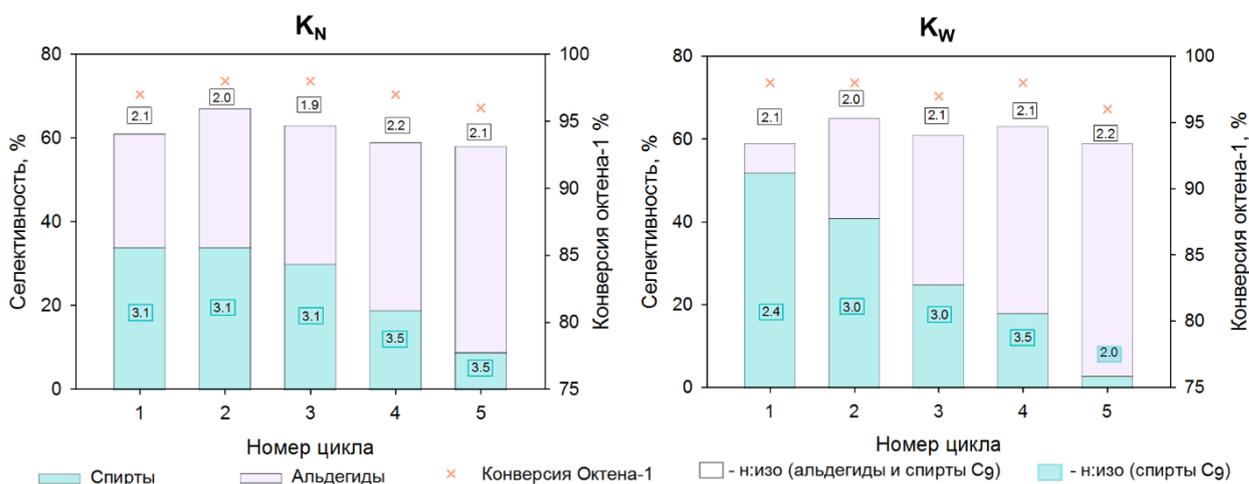


Рисунок 108. Многократное использование катализаторов K_N и K_W в реакции гидроформилирования-гидрирования октена-1. Условия: октен-1 0.6 мл (4 ммоль), толуол 2 мл, катализатор 30 мг, 80°C, синтез-газ ($CO:H_2=1:3$) 6.0 МПа, 5 ч.

Оба катализатора демонстрировали достаточно стабильный суммарный выход оксигенатов в пяти последовательных опытах (около 60%), однако выход спиртов постепенно снижался. При этом 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 ($T = 80\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 6.0\text{ МПа}$ ($CO:H_2 = 1:3$), $t = 5\text{ ч}$ для каждой реакции). Поскольку в данных условиях наблюдалось достаточно быстрое снижение давления синтез-газа за счет его расходования на образование оксигенатов, в автоклав периодически добавляли дополнительные порции синтез-газа, чтобы условия работы катализатора были более приближены к стандартным. В девятом опыте катализатор был все еще активен как в гидроформилировании, так и в гидрировании альдегидов (конверсия 98%, селективность по альдегидам 56%, селективность по спиртам 20%). Тем не менее, его масса существенно снизилась за счет механических потерь – после девятой реакции она составила 75 мг. 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^* .

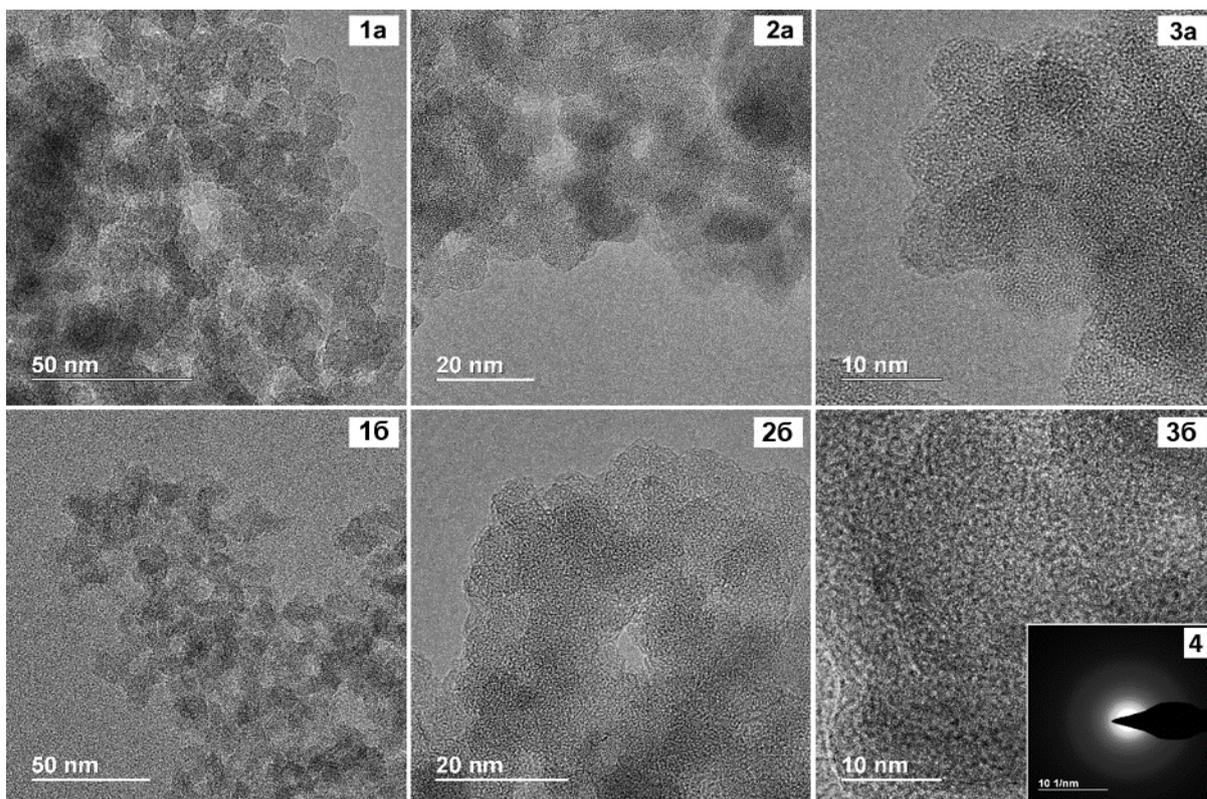


Рисунок 109. Микрофотографии ПЭМ K_N (1а-3а), K_N^* (1б-3б) и дифракционная картина для K_N^* (4)

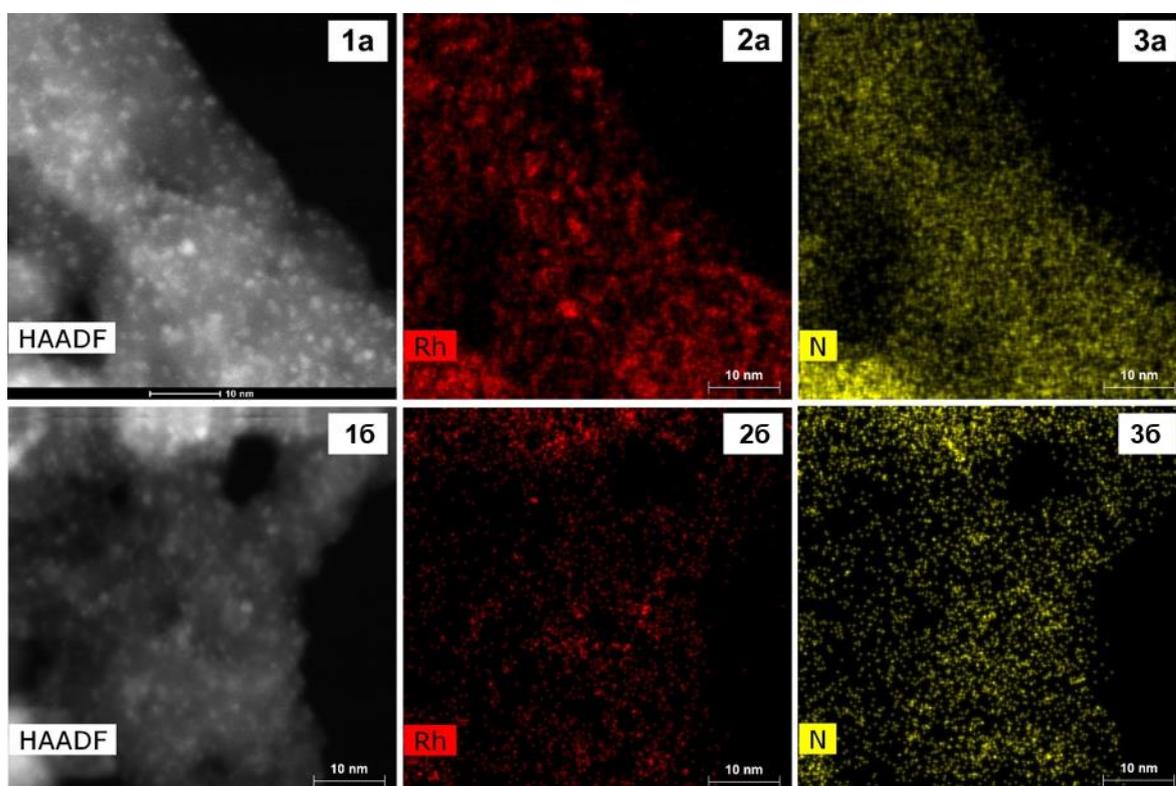


Рисунок 110. Данные исследования K_N (1а-3а) and K_N^* (1б-3б) методом микроскопии в кольцевом тёмном поле при больших углах (HAADF) с элементарным картированием посредством рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (EDX).

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, катализатор, как и исходные материалы, обладает аморфной структурой (Рисунок 109). Изображения демонстрируют отсутствие на поверхности катализатора наночастиц родия, причем они не появились и после использования катализатора в тандемной 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 элементным картированием (Рисунок 110) указывают на равномерное распределение родия в образцах до и после реакции и также свидетельствуют об отсутствии значительной агрегации металла под воздействием синтез-газа.

ИК спектр катализатора после реакции также изменяется незначительно (Рисунок 111), единственный новый сигнал при 1475 см^{-1} , по-видимому, принадлежит сорбированному толуолу, использованному в реакциях гидроформилирования-гидрирования в качестве растворителя. Следует отметить, что в данном случае метод ИК-спектроскопии оказался не слишком информативным: спектр катализатора K_N как до, так и после реакции, практически не отличается от спектра исходного гибридного материала ВР-1 [18]. Можно предположить, что отсутствие в обоих спектрах сигналов в области $1900\text{--}2100\text{ см}^{-1}$, соответствующих лигандам СО в координационной сфере родия, свидетельствует о замещении этих лигандов на аминогруппы.

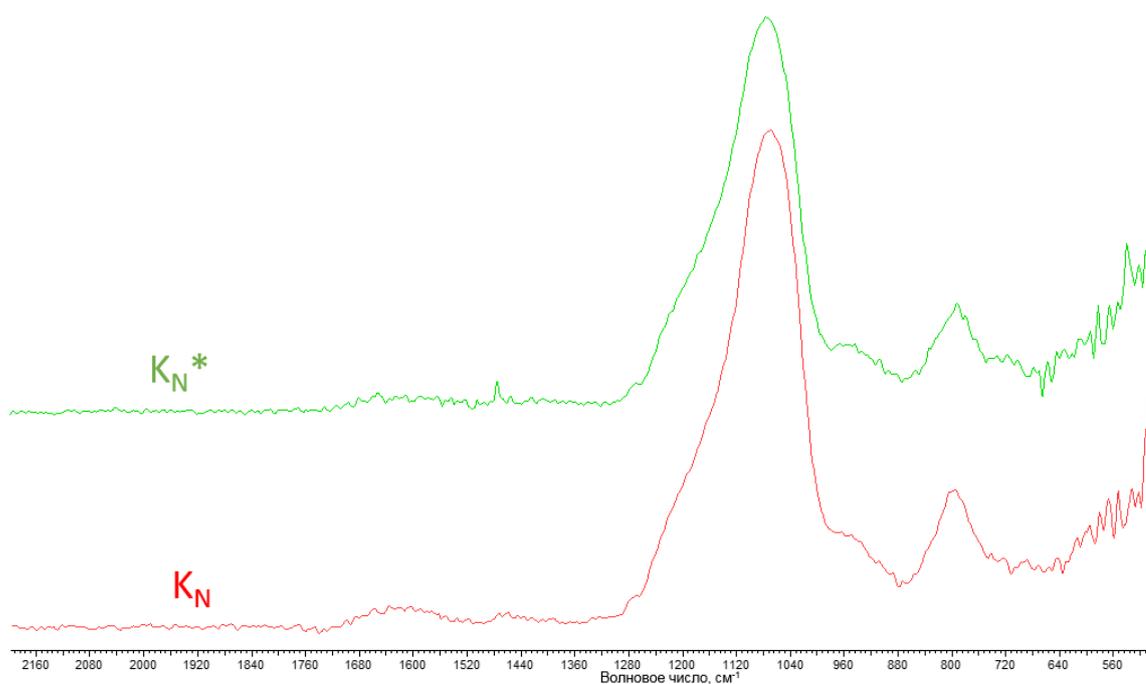


Рисунок 111. ИК-спектры катализатора K_N до и после многократного использования в реакции гидроформилирования-гидрирования октена-1.

По данным термогравиметрического анализа (Рисунок 112), до 100°C катализатор K_N теряет около 5% массы, по-видимому, составляемых сорбированной водой. Дальнейшие изменения начинаются только при температуре около 200°C – на следующей ступени теряется 17% массы, соответствующих сгоранию полимерной части материала.

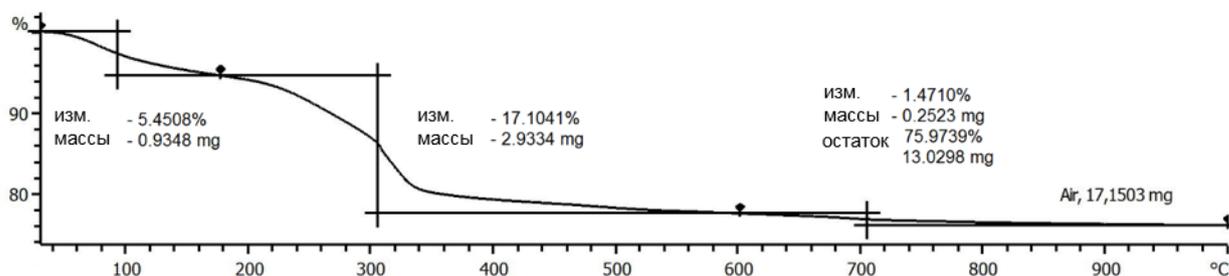


Рисунок 112. Данные термогравиметрического анализа катализатора K_N

Незначительны изменения и в рентгеновских фотоэлектронных спектрах (Рисунок 113). 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 [250]).

Энергии связывания достаточно близки и к зарегистрированным в работе [251], где их атрибутировали к комплексам Rh⁺¹/амин. 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 родия в степени окисления +1 [252].

Жидкая фаза, полученная после отделения катализатора из реакционной смеси после гидроформилирования-гидрирования гексена-1, была активна в гидроформилировании октена-1. После 3 часов реакции при стандартных условиях (T=80°C, p(CO:H₂=1:3) = 6.0 МПа, октен-1 0.6 мл) конверсия октена-1 составила 98% с 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.

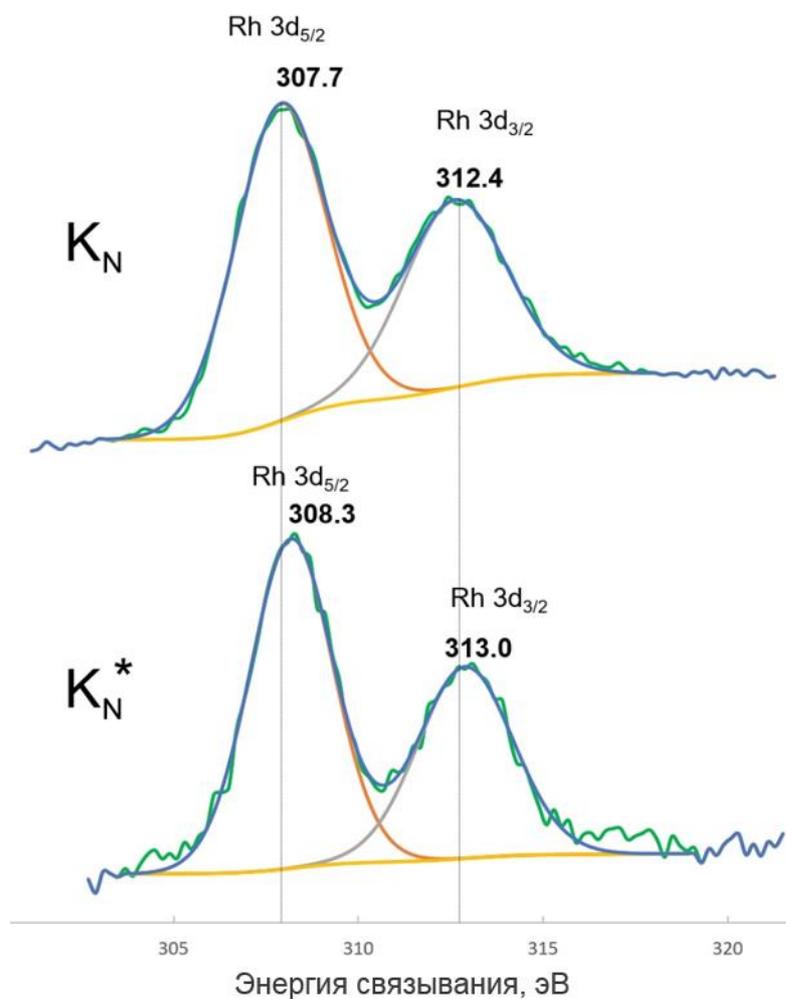


Рисунок 113. Область Rh 3d РФЭС катализатора K_N до и после многократного использования в тандемном гидроформилировании-гидрировании октена-1.

Однако, поскольку в реакции гидроформилирования катализатор K_N был достаточно стабилен, и даже после девяти использований сохранил более 50% изначального содержания родия, можно предположить, что после сброса давления в результате частичного разложения гидридокарбонильных комплексов родий из раствора снова связывается с атомами азота твердой подложки. Конкуренция за родиевые центры между третичными атомами азота и молекулами CO показана в работе [224].

Наши предположения о процессах, происходящих во время и после тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования, проиллюстрированы Рисунок 114.

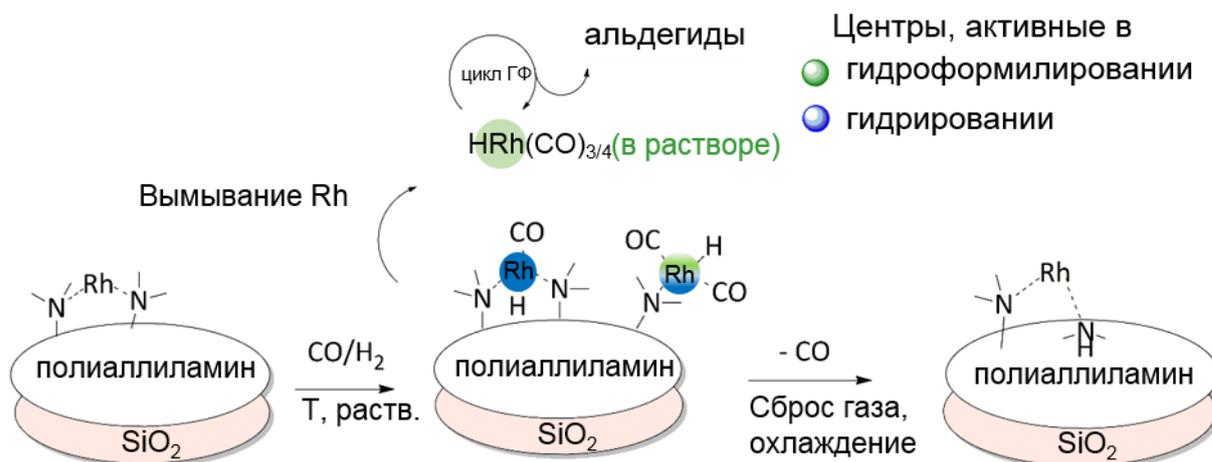


Рисунок 114. Схема предполагаемых процессов, приводящих к образованию активных центров и деактивации катализатора.

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 неметилированных материалов (Таблица 19). Так, в работе [198] проводили тандемное гидроформилирование-гидрирование на гетерогенном родий-кобальтовом катализаторе в присутствии третичного (NEt_3) и вторичного аминов (HNEt_2) и показали, что в последнем случае выход спиртов снижается не только за счет конкурирующей реакции аминирования альдегидов: самих альдегидов в реакционной смеси также остается существенно больше, чем при использовании третичного амина. В качестве одного из путей деактивации гетерогенных родиевых катализаторов с триалкиламинными фрагментами предлагается элиминирование амина с последующим гидроформилированием образовавшейся двойной связи [188].

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; данный вывод с определенной долей условности можно распространить и на гомогенную систему с PEI-Me, т.к. структуры PEI-Me и полимерной части K_N достаточно схожи. Результаты каталитических опытов с участием систем с полимерными аминами демонстрируют зависимости, аналогичные наблюдаемым для классических низкомолекулярных систем типа Rh/NR₃, что позволяет предполагать схожую структуру родиевых центров, активных в гидроформилировании и гидрировании.

5. Заключение

Результаты настоящего исследования демонстрируют перспективность разработки азотсодержащих родиевых каталитических систем для реакций tandemного гидроформилирования-гидрирования, а также гидроаминометилирования. Показано, что некоторые из них могут быть использованы многократно без значительного снижения выхода целевых продуктов. Кроме того, в ходе работы удалось установить некоторые новые закономерности протекания реакции tandemного гидроформилирования-гидрирования в системах типа Rh/NR_3 , что может быть использовано в будущем для создания более эффективных систем и оптимизации условий реакции в них.

В нашей лаборатории продолжаются исследования систем на основе полиэтиленimina, полиуретанов и других азотсодержащих родиевых катализаторов, активных в реакции гидроформилирования. Принимая во внимание то, что исследования в этой области продолжают и другие научные группы, имеющие большой опыт в изучении гидроформилирования и родственных реакций, а также наличие интереса к tandemным процессам со стороны промышленных компаний, можно предположить, что в дальнейшем будут созданы новые системы такого типа, характеризующиеся более высокой активностью и селективностью по сравнению с существующими.

6. Основные результаты и выводы

1. Установлены новые закономерности отдельных стадий тандемной реакции восстановительного гидроформилирования, катализируемого системами типа Rh/NR₃, а именно гидроформилирования олефинов и гидрирования альдегидов в атмосфере синтез-газа. Активность систем типа Rh/NR₃ 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/триэтаноламин могут быть легко отделены от неполярной фазы, содержащей продукты реакции, и использованы многократно без значительной потери активности. Показана активность системы Rh/триэтаноламин – 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 C₉ 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/триэтаноламин), проявляет активность в тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования модельного субстрата гексена-1.

4. Метилирование полиэтиленimina 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 полиэтиленimina 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 ВР-1 и WР-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 ВР-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.

7. Список сокращений

ГЖХ – газо-жидкостная хроматография
ЯМР – ядерный магнитный резонанс
ХАС – рентгеновская абсорбционная спектроскопия
ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия
ПЭМ – просвечивающая электронная спектроскопия
РЭМ – растровая электронная микроскопия
ИСП-АЭС атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
TRPTS – тринатриевая соль трис(3-сульфофенил)фосфина
ТОФ – частота оборотов реакции
асас – ацетилацетонат-анион
СОД – циклооктадиен
ДМФА – диметилформаид
bip – бипиридил
Py – пиридин
PVP – поливинилпиридин
ДВБ – дивинилбензол
РСА – рентгено-структурный анализ
МОФ – металл-органический каркас
DMBA – диметилбензиламин
TMBA – N,N,N',N'-тетраметил-1,4-бутандиамин
DMT – диметилтаурин
ПАВ – поверхностно-активное вещество
4-pic – 4-пиколин
PEI – полиэтиленимин
ТЕОА – триэтаноламин
EXAFS – протяжённая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения
EDS – Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
БЭТ – теория физической адсорбции Брунауэра-Эммета-Теллера
ТГФ – тетрагидрофуран
НАADF – микроскопия в кольцевом тёмном поле при больших углах
ГЖХ – газо-жидкостная хроматография

8. Список литературы

1. Liu Y., Liu Z., Hui Y., Wang L., Zhang J., Yi X., Chen W., Wang C., Wang H., Qin Y., Song L., Zheng A., Xiao F.-S. Rhodium nanoparticles supported on silanol-rich zeolites beyond the homogeneous Wilkinson's catalyst for hydroformylation of olefins // *Nature Communications*.– 2023.– Vol. 14, № 1.– P. 2531.
2. Cornils B., Herrmann W.A., Rasch M. Otto Roelen, Pioneer in Industrial Homogeneous Catalysis // *Angewandte Chemie International Edition*.– 1994.– Vol. 33, № 21.– P. 2144–2163.
3. Bahrman H., Bach H., Frey G.D. Oxo Synthesis // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.– Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
4. Zhang B., Kubis C., Franke R. Hydroformylation catalyzed by unmodified cobalt carbonyl under mild conditions // *Science*.– 2022.– Vol. 377, № 6611.– P. 1223–1227.
5. Börner A., Franke R. Hydroformylation. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016. – 702 p.
6. Osborn J.A., Wilkinson G., Young J.F. Mild hydroformylation of olefins using rhodium catalysts // *Chemical Communications*.– 1965.– № 2.– P. 17.
7. Evans D., Osborn J.A., Wilkinson G. Hydroformylation of alkenes by use of rhodium complex catalysts // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*.– 1968.– P. 3133.
8. Цены на драгоценные металлы, утвержденные ГОХРАН России [Электронный ресурс].– Режим доступа: <https://www.gokhran.ru/ru/documentation/price/index.phtml>.
9. Gellrich U., Koslowski T., Breit B. Full kinetic analysis of a rhodium-catalyzed hydroformylation: beyond the rate-limiting step picture // *Catalysis Science & Technology*.– 2015.– Vol. 5, № 1.– P. 129–133.
10. Ibrahim M.Y.S., Bennett J.A., Mason D., Rodgers J., Abolhasani M. Flexible homogeneous hydroformylation: on-demand tuning of aldehyde branching with a cyclic fluorophosphite ligand // *Journal of Catalysis*.– 2022.– Vol. 409.– P. 105–117.
11. Shin T., Jang T., Kim H. Synergistic Ligand Effect in Rhodium(I)-Catalyzed Regio-Controlled Propene Hydroformylation // *Organometallics*.– 2022.– Vol. 41, № 21.– P. 3032–3037.
12. Li S., Zhang D., Zhang R., Bai S., Zhang X. Rhodium- Catalyzed Chemo-, Regio- and Enantioselective Hydroformylation of Cyclopropyl- Functionalized Trisubstituted Alkenes // *Angewandte Chemie International Edition*.– 2022.– Vol. 61, № 33. – P. e202206577.
13. Liu B., Wang Y., Huang N., Lan X., Xie Z., Chen J.G., Wang T. Heterogeneous

- hydroformylation of alkenes by Rh-based catalysts // Chem.– 2022.– Vol. 8, № 10.– P. 2630–2658.
14. Qi L., Das S., Zhang Y., Nozik D., Gates B.C., Bell A.T. Ethene Hydroformylation Catalyzed by Rhodium Dispersed with Zinc or Cobalt in Silanol Nests of Dealuminated Zeolite Beta // Journal of the American Chemical Society.– 2023.– Vol. 145, № 5.– P. 2911–2929.
 15. Жучков Д.П., Ненашева М.В., Теренина М.В., Кардашева Ю.С., Горбунов Д.Н., Караханов Э.А. Полимерные гетерогенные катализаторы в гидроформилировании непредельных соединений (обзор) // Нефтехимия.– 2021.– Т. 61, № 1.– С. 5–20.
 16. Ji G., Li C., Wang G., Ma L., Jiang M., Yan L., Ding Y. Precisely design PPh₃-based polymer by hybrid coupling of monomers for high efficient hydroformylation // Microporous and Mesoporous Materials.– 2022.– Vol. 329.– P. 111508.
 17. Ван Х., Ненашева М. В., Куликов Л. А., Акопян А. В., Горбунов Д. Н. Гетерогенные фосфинсодержащие катализаторы гидроформилирования на основе модифицированных пористых органических каркасов // Журнал прикладной химии.– 2023.– Т. 96, № 3.– С. 316–328.
 18. Gorbunov D., Safronova D., Kardasheva Y., Maximov A., Rosenberg E., Karakhanov E. New Heterogeneous Rh-Containing Catalysts Immobilized on a Hybrid Organic–Inorganic Surface for Hydroformylation of Unsaturated Compounds // ACS Applied Materials & Interfaces.– 2018.– Vol. 10, № 31.– P. 26566–26575.
 19. Schrimpf M., Graefe P.A., Holl A., Vorholt A.J., Leitner W. Effect of Liquid–Liquid Interfacial Area on Biphasic Catalysis Exemplified by Hydroformylation // ACS Catalysis.– 2022.– Vol. 12, № 13.– P. 7850–7861.
 20. Kortuz W., Kirschtowski S., Seidel-Morgenstern A., Hamel C. Kinetics of the Rhodium-Catalyzed Hydroaminomethylation of 1-Decene in a Thermomorphic Solvent System // Chemie Ingenieur Technik.– 2022.– Vol. 94, № 5.– P. 760–765.
 21. Грушевенко Е.А., Петрова И.В., Волков В.В., Волков А.В. Перспективы применения мембранных реакторов для процесса гидроформилирования// Известия Академии наук. Серия химическая.– 2023.– Т. 72, № 2.– С. 393–403.
 22. Горбунов Д. Н., Ненашева М. В., Мацукевич Р. П., Теренина М. В., Путилин Ф. Н., Кардашева Ю. С., Максимов А. Л., Караханов Э. А. Гидроформилирование этилена на родиевых катализаторах в обогащенных углеводородами средах: стадия комбинированного процесса переработки нефтезаводских газов в оксигенаты // Нефтехимия.– 2019.– Т. 59, № 9. – С. 560–568.
 23. Cornils B., Kuntz E.G. Introducing TPPTS and related ligands for industrial biphasic

- processes // *Journal of Organometallic Chemistry*.– 1995.– Vol. 502, № 1–2.– P. 177–186.
24. Feng S., Jiang M., Song X., Qiao P., Yan L., Cai Y., Li B., Li C., Ning L., Liu S., Zhang W., Wu G., Yang J., Dong W., Yang X., Jiang Z., Ding Y. Sulfur Poisoning and Self-Recovery of Single-Site Rh^I/Porous Organic Polymer Catalysts for Olefin Hydroformylation // *Angewandte Chemie*.– 2023.– Vol. 135, № 30. – P. e202304282
 25. Bondžić B.P. Rh catalyzed multicomponent tandem and one-pot reactions under hydroformylation conditions // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*.– 2015.– Vol. 408.– P. 310–334.
 26. Deng X., Li T., Fan S., Gao X., Zhao T.-S. Promotion effects of FeCu co-doping on Co₃O₄-based catalysts for linear α -olefins to alcohols // *Fuel Processing Technology*.– 2023.– Vol. 245.– P. 107721.
 27. Avendaño- Villarreal J.A., Delolo F.G., Granato A. V., Gusevskaya E. V., dos Santos E.N. 2-Arylpropylamines from 1-Propenylbenzenes in a New One-Pot Metathesis–Hydroaminomethylation Protocol // *ChemCatChem*.– 2023.– Vol. 15, № 3. – P. e202201186
 28. Migliorini F., Monciatti E., Romagnoli G., Parisi M.L., Taubert J., Vogt M., Langer R., Petricci E. Switching Mechanistic Pathways by Micellar Catalysis: A Highly Selective Rhodium Catalyst for the Hydroaminomethylation of Olefins with Anilines in Water // *ACS Catalysis*.– 2023.– Vol. 13, № 4.– P. 2702–2714.
 29. Shu Z., Zhao X.-X., Zheng Z., Zhang X., Zhang Y., Sun S., Chen J., Xie C., Yuan B., Jia X. Co-catalysis of rhodium/phosphoramidite catalyst and ZSM-35(10) for the tandem hydroformylation–acetalization of olefins // *Chemical Communications*.– 2023.– Vol. 59, № 35.– P. 5237–5240.
 30. Zhou Y., Qin J.-L., Xu W., Yu Z.-X. Total Synthesis of Clovan-2,9-dione via [3 + 2 + 1] Cycloaddition and Hydroformylation/Aldol Reaction // *Organic Letters*.– 2022.– Vol. 24, № 32.– P. 5902–5906.
 31. Kliemann M.N., Teeuwen S., Weike C., Franciò G., Leitner W. Rhodium- Catalyzed Asymmetric Hydrohydrazonemethylation of Styrenes: Access to Chiral Hydrazones, Hydrazides, Hydrazines and Amines // *Advanced Synthesis & Catalysis*.– 2022.– Vol. 364, № 23.– P. 4006–4012.
 32. Delolo F.G., Vieira G.M., Avendaño-Villarreal J.A., de Oliveira Dias A., dos Santos E.N., Gusevskaya E. V. Working together to avoid unwanted reactions: Hydroformylation/O-acylation of terpene-based hydroxyolefins // *Journal of Catalysis*.– 2023.– Vol. 421.– P. 20–29.
 33. Dühren R., Kucmierczyk P., Schneider C., Jackstell R., Franke R., Beller M. Ruthenium-

- catalysed domino hydroformylation–hydrogenation–esterification of olefins // *Catalysis Science & Technology*.– 2021.– Vol. 11, № 17.– P. 5777–5780.
34. Zhang R., Yan X., Chen C., Duan Y.-N., He X., Bai S.-T., Zhang X. Integration of Milstein Ru–PNN and Rh–Tribi/Tetrabi for Isomerization Linear Selective Hydroformylation of Far Internal Alkenes // *The Journal of Organic Chemistry*.– 2022.– Vol. 87, № 24.– P. 16941–16946.
 35. Xie Z., Guo H., Huang E., Mao Z., Chen X., Liu P., Chen J.G. Catalytic Tandem CO₂ – Ethane Reactions and Hydroformylation for C₃ Oxygenate Production // *ACS Catalysis*.– 2022.– Vol. 12, № 14.– P. 8279–8290.
 36. Jeske K., Rösler T., Belleflamme M., Rodenas T., Fischer N., Claeys M., Leitner W., Vorholt A.J., Prieto G. Direct Conversion of Syngas to Higher Alcohols via Tandem Integration of Fischer–Tropsch Synthesis and Reductive Hydroformylation // *Angewandte Chemie International Edition*.– 2022.– Vol. 61, № 31.– P. e202201004
 37. Kumar R., Chikkali S.H. Hydroformylation of olefins by metals other than rhodium // *Journal of Organometallic Chemistry*.– 2022.– Vol. 960.– P. 122231.
 38. Zhang Y., Sigrist M., Dydio P. Palladium- Catalyzed Hydroformylation of Alkenes and Alkynes // *European Journal of Organic Chemistry*.– 2021.– Vol. 2021, № 44.– P. 5985–5997.
 39. Szuroczki P., Takátsy A., Csók Z., Kégl T.R., Kollár L. Unexpected selectivities in transition metal-catalyzed hydroformylation of vinyl-substituted cavitands // *Molecular Catalysis*.– 2023.– Vol. 535.– P. 112837.
 40. Liu L., Gao H., Yang S.-Q., Chen X.-C., Lu Y., Liu Y., Xia F. Ir-catalyzed tandem hydroformylation-transfer hydrogenation of olefins with (trans-/cis-)formic acid as hydrogen source in presence of 1,10-phenanthroline // *Journal of Catalysis*.– 2020.– Vol. 385.– P. 183–193.
 41. Wei B., Liu X., Chang Q., Li S., Luo H., Hua K., Zhang S., Chen J., Shao Z., Huang C., Wang H., Sun Y. Single-atom gold species within zeolite for efficient hydroformylation // *Chem Catalysis*.– 2022.– Vol. 2, № 8.– P. 2066–2076.
 42. Tewari T., Kumar R., Chikkali S.H. Iron-Catalyzed Magnesium-Mediated Formal Hydroformylation of Alkynes and Alkenes // *ChemCatChem*.– 2023.– Vol. 15, № 3. – P. e202201394.
 43. Mao Z., Guo H., Xie Z., Liu P., Chen J.G. Trends and descriptors of heterogeneous hydroformylation activity and selectivity of RhM₃ (M = Fe, Co, Ni, Cu and Zn) catalysts // *Catalysis Science & Technology*.– 2022.– Vol. 12, № 16.– P. 4988–4992.
 44. Liu H., Yao Y.-X., Shang H.-Y., Yang D., Tian Y.-Y. Iridium–aluminium trichloride co-

- catalysed hydroformylation–acetalization of olefins with H₂O as the hydrogen source // *Reaction Chemistry & Engineering*.– 2023.– Vol. 8, № 4.– P. 778–783.
45. Li Y., Song S., Sadeghzadeh S.M. Ruthenium Nanocatalysts Immobilized on DFNS-IL Heterogeneous Catalyst for Hydroformylation of Alkenes with CO₂ and H₂ // *Catalysis Letters*.– 2023.– Vol. 153, № 1.– P. 95–103.
 46. Vilches-Herrera M., Concha-Puelles M., Carvajal N., Molina J., Santander R., Caroli Rezende M., Lühr S. Influence of the bite natural angle of bidentate diphosphine ligands in the syngas-free branched hydroformylation of β -functionalized olefins // *Catalysis Communications*.– 2018.– Vol. 116.– P. 62–66.
 47. Gorbunov D., Nenasheva M., Terenina M., Kardasheva Y., Maksimov A., Karakhanov E. Methyl Formate: How It Can Be Used as Formyl Group Source for Synthesis of Aldehydes via Hydroformylation? // *ChemistrySelect*.– 2020.– Vol. 5, № 21.– P. 6407–6414.
 48. Xu D., Zhao B. Highly regioselective hydroformylation of olefins with formic acid instead of toxic and flammable CO/H₂ // *Science China Chemistry*.– 2017.– Vol. 60, № 7.– P. 839–840.
 49. Горбунов Д. Н., Ненашева М. В., Кардашева Ю. С., Караханов Э. А. Альтернативные источники синтез-газа в гидроформилировании непредельных соединений // *Известия Академии наук. Серия химическая*.– 2020.– Т. 69, № 4.– С. 625–634.
 50. Gerlach M., Jameel F., Seidel-Morgenstern A., Stein M., Hamel C. Operando characterization of rhodium catalyst degradation in hydroformylation // *Catalysis Science & Technology*.– 2023.– Vol. 13, № 6.– P. 1788–1801.
 51. Shvets P. V., Prokopovich P.A., Dolgoborodov A.I., Usoltsev O.A., Skorynina A.A., Kozyr E.G., Shapovalov V. V., Guda A.A., Bugaev A.L., Naranov E.R., Gorbunov D.N., Janssens K., De Vos D.E., Trigub A.L., Fonda E., Leshchinsky M.B., Zagackij V.R., Soldatov A. V., Goikhman A.Y. In Situ X-ray Absorption Spectroscopy Cells for High Pressure Homogeneous Catalysis // *Catalysts*.– 2022.– Vol. 12, № 10.– P. 1264.
 52. Kubis C., König M., Leidecker B.N., Selent D., Schröder H., Sawall M., Baumann W., Spannenberg A., Brächer A., Neymeyr K., Franke R., Börner A. Interplay between Catalyst Complexes and Dormant States: In Situ Spectroscopic Investigations on a Catalyst System for Alkene Hydroformylation // *ACS Catalysis*.– 2023.– Vol. 13, № 8.– P. 5245–5263.
 53. Köhnke K., Wessel N., Esteban J., Jin J., Vorholt A.J., Leitner W. Operando monitoring of mechanisms and deactivation of molecular catalysts // *Green Chemistry*.– 2022.– Vol. 24, № 5.– P. 1951–1972.
 54. Linnebank P.R., Kluwer A.M., Reek J.N.H. Unraveling the Origin of the Regioselectivity of a Supramolecular Hydroformylation Catalyst // *ChemCatChem*.– 2022.– Vol. 14, № 20.

- P. e202200541 .
55. Dong X., Mo H., Chen Y. How the coordination modes change the performance of Rh-PPh₃ for complexes catalyst allyl alcohol hydroformylation: A theoretical study // *Catalysis Communications.*– 2023.– Vol. 177.– P. 106647.
 56. van der Veen L.A., Keeven P.K., Kamer P.C.J., van Leeuwen P.W.N.M. Wide bite angle amine, arsine and phosphine ligands in rhodium- and platinum/tin-catalysed hydroformylation // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions.*– 2000.– № 13.– P. 2105–2112.
 57. Leyssens T., Peeters D., Orpen A.G., Harvey J.N. How Important Is Metal–Ligand Back-Bonding toward YX₃ Ligands (Y = N, P, C, Si)? An NBO Analysis // *Organometallics.*– 2007.– Vol. 26, № 10.– P. 2637–2645.
 58. Setiawan D., Kalescky R., Kraka E., Cremer D. Direct Measure of Metal–Ligand Bonding Replacing the Tolman Electronic Parameter // *Inorganic Chemistry.*– 2016.– Vol. 55, № 5.– P. 2332–2344.
 59. Trnka T.M. Catalysts for Olefin Metathesis: Ruthenium Alkylidene Complexes with Phosphine and N-Heterocyclic Carbene Ligands. Ph.D. Thesis: defended 20.12.2002. – California Institute of Technology, 2003. –122 p.
 60. Kurtev K., Ribola D., Jones R.A., Cole-Hamilton D.J., Wilkinson G. Tris(2-pyridyl)phosphine complexes of ruthenium(II) and rhodium(I). Hydroformylation of hex-1-ene by rhodium complexes // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions.*– 1980.– № 1.– P. 55–58.
 61. Andrieu J., Camus J.-M., Richard P., Poli R., Gonsalvi L., Vizza F., Peruzzini M. Amino-phosphanes in Rh(I)-Catalyzed Hydroformylation: Hemilabile Behavior of P,N Ligands under High CO Pressure and Catalytic Properties // *European Journal of Inorganic Chemistry.*– 2006.– Vol. 2006, № 1.– P. 51–61.
 62. Buhling A., Kamer P.C.J., van Leeuwen P.W.N.M. Rhodium catalysed hydroformylation of higher alkenes using amphiphilic ligands // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* – 1995.– Vol. 98, № 2.– P. 69–80.
 63. Breit B. Probing new classes of π -acceptor ligands for rhodium catalyzed hydroformylation of styrene // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* – 1999.– Vol. 143, № 1–3.– P. 143–154.
 64. Franciò G., Faraone F., Leitner W. Asymmetric Catalysis with Chiral Phosphane/Phosphoramidite Ligands Derived from Quinoline (QUINAPHOS) // *Angewandte Chemie International Edition.*– 2000.– Vol. 39, № 8.– P. 1428–1430.
 65. Breit B., Seiche W. Hydrogen Bonding as a Construction Element for Bidentate Donor

- Ligands in Homogeneous Catalysis: Regioselective Hydroformylation of Terminal Alkenes // *Journal of the American Chemical Society*.– 2003.– Vol. 125, № 22.– P. 6608–6609.
66. Breit B., Seiche W. Self-Assembly of Bidentate Ligands for Combinatorial Homogeneous Catalysis Based on an A-T Base-Pair Model // *Angewandte Chemie International Edition*.– 2005.– Vol. 44, № 11.– P. 1640–1643.
 67. Bayón J.C., Real J., Claver C., Polo A., Ruiz A. Selective hydroformylation with a recoverable dirhodium μ -thiolato complex // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*– 1989.– № 15.– P. 1056–1057.
 68. Claver C., Kalck P., Oro L.A., Pinillos M.T., Tejel C. The influence of various azolate bridging ligands on the catalytic activity of dinuclear rhodium(I) precursors in the hydroformylation reaction // *Journal of Molecular Catalysis*.– 1987.– Vol. 43, № 1.– P. 1–6.
 69. Kostas I.D., Steele B.R., Andreadaki F.J., Potapov V.A. Rhodium complexes possessing S-phosphinite ligands with or without an amino group: application to hydroformylation of styrene // *Inorganica Chimica Acta*.– 2004.– Vol. 357, № 10.– P. 2850–2854.
 70. Reetz M.T., Waldvogel S.R., Goddard R. Substituent effects in the rhodium-catalyzed hydroformylation of olefins using bis(diarylphosphino)methylamino ligands // *Tetrahedron Letters*. – 1997.– Vol. 38, № 34.– P. 5967–5970.
 71. Fell B., Papadogianakis G. Rhodiumkatalysierte mizellare Zweiphasenhydroformylierung von n-Tetradecen-1 mit grenzflächenaktiven Sulfobetainderivaten des Tris(2-pyridyl)phosphans als wasserlösliche Komplexligenanden // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1991.– Vol. 66, № 2.– P. 143–154.
 72. Buhling A., Elgersma J.W., Nkrumah S., Kamer P.C.J., van Leeuwen P.W.N.M. Novel amphiphilic diphosphines: synthesis, rhodium complexes, use in hydroformylation and rhodium recycling // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*.– 1996.– № 10.– P. 2143–2154.
 73. Smoleński P., Pruchnik F.P., Ciunik Z., Lis T. New Rhodium(III) and Ruthenium(II) Water-Soluble Complexes with 3,5-Diaza-1-methyl-1-azonia-7-phosphatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decane // *Inorganic Chemistry*.– 2003.– Vol. 42, № 10.– P. 3318–3322.
 74. Naili S., Mortreux A., Agbossou F. New chiral aminophosphine carboxyphosphinite ligands (AMPCP). Synthesis and application in asymmetric hydrogenation and hydroformylation // *Tetrahedron: Asymmetry*.– 1998.– Vol. 9, № 19.– P. 3421–3430.
 75. Lot O., Suisse I., Mortreux A., Agbossou F. New electron-deficient aminophosphonite-phosphite ligands for asymmetric hydroformylation of styrene // *Journal of Molecular*

- Catalysis A: Chemical. – 2000.– Vol. 164, № 1–2.– P. 125–130.
76. Diéguez M., Ruiz A., Claver C. Chiral furanoside phosphite–phosphoramidites: new ligands for asymmetric catalytic hydroformylation // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 2001.– Vol. 12, № 20.– P. 2827–2834.
 77. Slagt V.F., van Leeuwen P.W.N.M., Reek J.N.H. Bidentate ligands formed by self-assembly // *Chemical Communications*.– 2003.– Vol. 3, № 19.– P. 2474–2475.
 78. Slagt V.F., van Leeuwen P.W.N.M., Reek J.N.H. Multicomponent Porphyrin Assemblies as Functional Bidentate Phosphite Ligands for Regioselective Rhodium-Catalyzed Hydroformylation // *Angewandte Chemie International Edition*.– 2003.– Vol. 42, № 45.– P. 5619–5623.
 79. Šmejkal T., Breit B. A Supramolecular Catalyst for Regioselective Hydroformylation of Unsaturated Carboxylic Acids // *Angewandte Chemie International Edition*.– 2008.– Vol. 47, № 2.– P. 311–315.
 80. Šmejkal T., Breit B. A Supramolecular Catalyst for the Decarboxylative Hydroformylation of α,β -Unsaturated Carboxylic Acids // *Angewandte Chemie International Edition*.– 2008.– Vol. 47, № 21.– P. 3946–3949.
 81. Diab L., Šmejkal T., Geier J., Breit B. Supramolecular Catalyst for Aldehyde Hydrogenation and Tandem Hydroformylation-Hydrogenation // *Angewandte Chemie International Edition*.– 2009.– Vol. 48, № 43.– P. 8022–8026.
 82. Fuchs D., Rousseau G., Diab L., Gellrich U., Breit B. Tandem Rhodium-Catalyzed Hydroformylation-Hydrogenation of Alkenes by Employing a Cooperative Ligand System // *Angewandte Chemie International Edition*.– 2012.– Vol. 51, № 9.– P. 2178–2182.
 83. Phillips A.D., Bolaño S., Bosquain S.S., Daran J.-C., Malacea R., Peruzzini M., Poli R., Gonsalvi L. A New Class of Rhodium(I) κ^1 -P and κ^2 -P,N Complexes with Rigid PTN(R) Ligands (PTN = 7-Phospha-3-methyl-1,3,5-triazabicyclo[3.3.1]nonane) // *Organometallics*.– 2006.– Vol. 25, № 9.– P. 2189–2200.
 84. Cousin K., Vanbésien T., Monflier E., Hapiot F. One pot synthesis of aminohydroxylated triglycerides under aqueous biphasic conditions // *Catalysis Communications*. – 2019.– Vol. 125.– P. 37–42.
 85. Gil W., Trzeciak A.M. N-Heterocyclic carbene–rhodium complexes as catalysts for hydroformylation and related reactions // *Coordination Chemistry Reviews*.– 2011.– Vol. 255, № 3–4.– P. 473–483.
 86. R. Almeida A., F. Peixoto A., J. F. Calvete M., M. P. Gois P., M. Pereira M. Rhodium(I) N-Heterocyclic Carbene Complexes as Catalysts for Hydroformylation of Olefins: An Overview // *Current Organic Synthesis*.– 2011.– Vol. 8, № 5.– P. 764–775.

87. Jeletic M., Veige A. N-Heterocyclic Carbene Complexes in Reactions Involving Carbon Monoxide, in Casin C.S.J.(Ed.) N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis and Organocatalysis – Dordrecht, Heidelberg, London, New York: Springer, 2010.– P. 217–235.
88. Gamede N. V., Kapfunde T.A., Ocansey E., Ngumbu D.M., Darkwa J., Makhubela B.C.E. N'N'N pincer and N'N bidentate(pyrazolylpyridyl) Rh(I) complexes as catalyst precursors for hydroformylation of olefins // Transition Metal Chemistry.– 2020.– Vol. 45, № 1.– P. 1–8.
89. Teuma E., Loy M., Le Berre C., Etienne M., Daran J.-C., Kalck P. Tandem Carbonylation Reactions: Hydroformylation and Hydroaminomethylation of Alkenes Catalyzed by Cationic [(H₂C(3,5-Me₂pz)₂)Rh(CO)L]⁺ Complexes // Organometallics.– 2003.– Vol. 22, № 25.– P. 5261–5267.
90. Любимов С.Е., Расторгуев Е.А., Даванков В.А. Использование пиразолов как лигандов в Rh-катализируемом гидроформилировании алкенов в сверхкритическом диоксиде углерода // Известия Академии наук. Серия химическая.– 2012.– Т. 61, № 12.– С. 2334–2336.
91. Kläui W., Schramm D., Schramm G. Tripodal oxygen and tripodal nitrogen ligands in hydroformylation reactions: formation of novel rhodium(III) carbonyl bis(acyl) complexes // Inorganica Chimica Acta.– 2004.– Vol. 357, № 6.– P. 1642–1648.
92. Omosun N.N., Smith G.S. Water-Soluble, Disulfonated alpha-Diimine Rhodium(I) Complexes: Synthesis, Characterisation and Application as Catalyst Precursors in the Hydroformylation of 1-Octene // European Journal of Inorganic Chemistry.– 2019.– Vol. 2019, № 20.– P. 2558–2564.
93. de Doncker S., Casimiro A., Kotze I.A., Ngubane S., Smith G.S. Bimetallic Paddlewheel-type Dirhodium(II,II) Acetate and Formamidinate Complexes: Synthesis, Structure, Electrochemistry, and Hydroformylation Activity // Inorganic Chemistry.– 2020.– Vol. 59, № 17.– P. 12928–12940.
94. Makhubela B.C.E., Jardine A.M., Westman G., Smith G.S. Hydroformylation of 1-octene using low-generation Rh(I) metallodendritic catalysts based on a tris-2-(2-pyridyliminoethyl)amine scaffold // Dalton Transactions.– 2012.– Vol. 41, № 35.– P. 10715.
95. October J., Mapolie S.F. Synthesis and characterization of novel rhodium and ruthenium based iminopyridyl complexes and their application in 1-octene hydroformylation // Journal of Organometallic Chemistry.– 2017.– Vol. 840.– P. 1–10.
96. Antonels N.C., Moss J.R., Smith G.S. Hydroformylation activity of multinuclear rhodium

- complexes coordinated to dendritic iminopyridyl and iminophosphine scaffolds // *Journal of Organometallic Chemistry*.– 2011.– Vol. 696, № 10.– P. 2003–2007.
97. Siangwata S., Breckwoldt N.C.C., Goosen N.J., Smith G.S. Olefin hydroformylation and kinetic studies using mono- and trinuclear N,O-chelate rhodium(I)-aryl ether precatalysts // *Applied Catalysis A: General*.– 2019.– Vol. 585.– P. 117179.
 98. Govender P., Ngubane S., Therrien B., Smith G.S. Monometallic and mixed-valence bimetallic Rh(I/III) complexes: Synthesis, structure, electrochemistry and application in 1-octene hydroformylation // *Journal of Organometallic Chemistry*.– 2017.– Vol. 848.– P. 281–287.
 99. Williams C., Ferreira M., Monflier E., Mapolie S.F., Smith G.S. Synthesis and hydroformylation evaluation of Fréchet-type organometallic dendrons with N,O-salicylaldimine Rh(I) complexes at the focal point // *Dalton Transactions*.– 2018.– Vol. 47, № 28.– P. 9418–9429.
 100. Borole Y.L., Chaudhari R. V. New Route for the Synthesis of Propylene Glycols via Hydroformylation of Vinyl Acetate // *Industrial & Engineering Chemistry Research*.– 2005.– Vol. 44, № 25.– P. 9601–9608.
 101. Kim J.J., Alper H. Ionic diamine rhodium(I) complexes—highly active catalysts for the hydroformylation of olefins // *Chemical Communications*.– 2005.– № 24.– P. 3059–3061.
 102. Süss-Fink G. Das clusteranion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ als katalysator bei der hydroformylierung von ethylen und propylen // *Journal of Organometallic Chemistry*.– 1980.– Vol. 193, № 1.– P. C20–C22.
 103. Frediani P., Bianchi M., Salvini A., Carluccio L.C., Rosi L. Ruthenium carbonyl carboxylates with nitrogen containing ligands: IV. Catalytic activity in the hydroformylation of olefins in homogeneous phase // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1997.– Vol. 547, № 1.– P. 35–40.
 104. Mitsudo T.A., Suzuki N., Kondo T., Watanabe Y. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/1,10$ -phenanthroline-catalyzed hydroformylation of α -olefins // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1996.– Vol. 109, № 3.– P. 219–225.
 105. Mitsudo T.A., Suzuki N., Kobayashi T.A., Kondo T. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/1,10$ -phenanthroline-catalyzed hydroformylation of styrene and acrylic esters // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1999.– Vol. 137, № 1–3.– P. 253–262.
 106. Matsinha L.C., Mapolie S.F., Smith G.S. Recoverable and recyclable water-soluble sulphonated salicylaldimine Rh(I) complexes for 1-octene hydroformylation in aqueous biphasic media // *Dalton Transactions*.– 2015.– Vol. 44, № 3.– P. 1240–1248.
 107. Sekoto P.N., Magengenene T.M., Matsinha L.C., Tia R., Darkwa J., Makhubela B.C.E.

- Catalytic isomerization–hydroformylation of olefins by rhodium salicylaldimine precatalysts // *New Journal of Chemistry*.– 2020.– Vol. 44, № 21.– P. 8751–8762.
108. Hager E.B., Makhubela B.C.E., Smith G.S. Aqueous-phase hydroformylation of 1-octene using hydrophilic sulfonate salicylaldimine dendrimers // *Dalton Transactions*.– 2012.– Vol. 41, № 45.– P. 13927–13935.
 109. Siangwata S., Goosen N.J., Smith G.S. Aqueous olefin hydroformylation using water-soluble mono- and trinuclear N,O-chelate rhodium(I)-aryl ether precatalysts // *Applied Catalysis A: General*.– 2020.– Vol. 603.– P. 117736.
 110. Siangwata S., Baartzes N., Makhubela B.C.E., Smith G.S. Synthesis, characterisation and reactivity of water-soluble ferrocenylimine-Rh(I) complexes as aqueous-biphasic hydroformylation catalyst precursors // *Journal of Organometallic Chemistry*.– 2015.– Vol. 796.– P. 26–32.
 111. Maqeda L., Makhubela B.C.E., Smith G.S. Synthesis, characterization and evaluation of fluorocarbon-containing rhodium(I) complexes for biphasic hydroformylation reactions // *Polyhedron*.– 2015.– Vol. 91.– P. 128–135.
 112. Dauchy M., Ferreira M., Leblond J., Bricout H., Tilloy S., Smith G.S., Monflier E. New water-soluble Schiff base ligands based on β -cyclodextrin for aqueous biphasic hydroformylation reaction // *Pure and Applied Chemistry*.– 2018.– Vol. 90, № 5.– P. 845–855.
 113. Hapiot F., Leclercq L., Azaroual N., Fourmentin S., Tilloy S., Monflier E. Rhodium-Catalyzed Hydroformylation Promoted by Modified Cyclodextrins: Current Scope and Future Developments // *Current Organic Synthesis*.– 2008.– Vol. 5, № 2.– P. 162–172.
 114. Omosun N.N., Smith G.S. Monometallic and bimetallic sulfonated Rh(I) complexes: Synthesis and evaluation as recyclable hydroformylation catalysts // *Journal of Organometallic Chemistry*.– 2021.– Vol. 951.– P. 122022.
 115. Scrivanti A., Beghetto V., Alam M.M., Paganelli S., Canton P., Bertoldini M., Amadio E. Biphasic hydroformylation catalyzed by rhodium in combination with a water-soluble pyridyl-triazole ligand // *Inorganica Chimica Acta*.– 2017.– Vol. 455.– P. 613–617.
 116. Kolesnichenko N. V., Sharikova M. V., Murzabekova T.K., Markova N.A., Slivinskii E. V. Effect of composition of the aqueous phase on catalytic properties of RhCl₃ modified with a polycation in hydroformylation of 1-hexene // *Russian Chemical Bulletin*.– 1995.– Vol. 44, № 10.– P. 1863–1865.
 117. Сливинский Е. В., Колесниченко Н. В. Полимерные родийсодержащие катализаторы в реакциях гидроформилирования олефинов // *Известия Академии наук. Серия химическая*.– 2004.– № 11.– С. 2346–2351.

118. Magna L., Harry S., Faraj A., Olivier-Bourbigou H. Cobalt Hydroformylation of Olefins in a Biphasic System Using Ionic Liquids – Development and Reaction Optimization by a Design Experiment Approach // *Oil & Gas Science and Technology – Revue d’IFP Energies nouvelles.*– 2013.– Vol. 68, № 3.– P. 415–428.
119. Hébrard F., Kalck P., Saussine L., Magna L., Olivier-Bourbigou H. Unexpected reduction pathway of a Co^{2+} salt to $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ via $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ in an ionic liquid // *Dalton Transactions.*– 2007.– № 2.– P. 190–191.
120. Magna L., Harry S., Proriol D., Saussine L., Olivier-Bourbigou H. Hydroformylation of 1-hexene with a Cobalt Catalyst in Ionic Liquids: a New Efficient Approach for Generation and Recycling of the Catalyst // *Oil & Gas Science and Technology - Revue de l’IFP.*– 2007.– Vol. 62, № 6.– P. 775–780.
121. Pittman C.U., Hanes R.M. Unusual selectivities in hydroformylations catalyzed by polymer-attached carbonylhydrotris(triphenylphosphine)rhodium // *Journal of the American Chemical Society.*– 1976.– Vol. 98, № 17.– P. 5402–5405.
122. Heinrich B., Hjortkjaer J., Nikitidis A., rlxel Andersson C. Poly(trimethylolpropane)trimethacrylate-bound Rh-phosphine complexes as catalysts in continuous gas-phase hydroformylation of propene // *Journal of Molecular Catalysis.*– 1993.– Vol. 81, № 3.– P. 333–347.
123. Sun Q., Dai Z., Liu X., Sheng N., Deng F., Meng X., Xiao F.-S. Highly Efficient Heterogeneous Hydroformylation over Rh-Metalated Porous Organic Polymers: Synergistic Effect of High Ligand Concentration and Flexible Framework // *Journal of the American Chemical Society.*– 2015.– Vol. 137, № 15.– P. 5204–5209.
124. Li X., Ding Y., Jiao G., Li J., Lin R., Gong L., Yan L., Zhu H. A new concept of tethered ligand-modified Rh/SiO₂ catalyst for hydroformylation with high stability // *Applied Catalysis A: General.*– 2009.– Vol. 353, № 2.– P. 266–270.
125. Wang Y., Yan L., Li C., Jiang M., Wang W., Ding Y. Highly efficient porous organic copolymer supported Rh catalysts for heterogeneous hydroformylation of butenes // *Applied Catalysis A: General.*– 2018.– Vol. 551.– P. 98–105.
126. Wang T., Wang W., Lyu Y., Xiong K., Li C., Zhang H., Zhan Z., Jiang Z., Ding Y. Porous Rh/BINAP polymers as efficient heterogeneous catalysts for asymmetric hydroformylation of styrene: Enhanced enantioselectivity realized by flexible chiral nanopockets // *Chinese Journal of Catalysis.*– 2017.– Vol. 38, № 4.– P. 691–698.
127. A.J. Moffat, The use of solid polymeric ligands in a new oxo catalyst recovery and recycle system, *Journal of Catalysis.* – 1970.– Vol. 19.– P. 322–329.
128. Moffat A.J. New oxo chemistry via solid polymer-cobalt carbonyl complexes // *Journal of*

- Catalysis.– 1970.– Vol. 18, № 2.– P. 193–199.
129. Hartley F.R., McCaffrey D.J.A., Murray S.G., Nicholson P.N. γ -Radiation produced supported metal complex catalysts: II. Cobalt carbonyl hydroformylation catalysts supported on polypropylene containing pyridine side chains // *Journal of Organometallic Chemistry.*– 1981.– Vol. 206, № 3.– P. 347–359.
 130. Hartley F.R., Murray S.G., Nicholson P.N. γ -radiation-produced supported metal complex catalysts IV. Rhodium(I) hydroformylation catalysts supported on phosphinated polypropylene // *Journal of Molecular Catalysis.*– 1982.– Vol. 16, № 3.– P. 363–383.
 131. Yoneda N., Nakagawa Y., Mimami T. Hydroformylation catalyzed by immobilized rhodium complex to polymer support // *Catalysis Today.*– 1997.– Vol. 36, № 3.– P. 357–364.
 132. Kontkanen M.-L., Vlasova L., Suvanto S., Haukka M. Microencapsulated rhodium/cross-linked PVP catalysts in the hydroformylation of 1-hexene // *Applied Catalysis A: General.*– 2011.– Vol. 401, № 1–2.– P. 141–146.
 133. Mdleleni M.M., Rinker R.G., Ford P.C. The hydrogenation and hydroformylation of alkenes as catalyzed by polymer-anchored rhodium trichloride under water gas shift reaction conditions // *Inorganica Chimica Acta.*– 1998.– Vol. 270, № 1–2.– P. 345–352.
 134. Pardey A.J., Brito J., Fernández M., Rivas A.B., Ortega M.C., Longo C., Baricelli P.J., Lujano E., Moya S.A. Hydroformylation of 1-Hexene Catalyzed by $[\text{Rh}(\text{COD})(2\text{-Picoline})_2]\text{PF}_6$ Immobilized on Poly(4-Vinylpyridine) Under Water Gas Shift Reaction Conditions // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters.*– 2001.– Vol. 74, № 1.– P. 111–118.
 135. Pardey A.J., Ford P.C. Homogeneous catalysis of the water-gas shift reaction by rhodium complexes in aqueous substituted pyridine solutions // *Journal of Molecular Catalysis.*– 1989.– Vol. 53, № 2.– P. 247–263.
 136. Heinrich B., Chen Y., Hjortkjær J. Gas phase hydroformylation of propene catalyzed by a polymer bound rhodium(I) complex // *Journal of Molecular Catalysis.*– 1993.– Vol. 80, № 3.– P. 365–375.
 137. Jiang W., Li J., Wu M., He L., Zhou G., Wang Z. Preparation of porous organic polymers containing N or P atoms and their application in hydroformylation of 1-octene // *Fuel.*– 2023.– Vol. 338.– P. 127291.
 138. Терехова Г.В., Колесниченко Н.В, Алиева Е.Д., Маркова Н.А., Трухманова Н.И., Сливинский Е.В., Платэ Н.А. Гидроформилирование олефинов в присутствии родийкарбонильных катализаторов, иммобилизованных на полимерных пирролидинопиридинах // *Известия Академии наук. Серия химическая.*– 1996.– № 7.– С. 1673–1675.

139. Terekhova G. V., Kolesnichenko N. V., Alieva E.D., Truhmanova N.I., Teleshev A.T., Markova N.A., Alekseeva E.I., Slivinsky E. V., Loktev S.M., Pesin O.Y. Rhodium carbonyl catalysts, immobilized on polymeric supports in the hydroformylation of olefins. // *Studies in Surface Science and Catalysis.*– 1998.– Vol. 118.– P. 255–263.
140. Makhubela B.C.E., Jardine A., Smith G.S. Rh(I) complexes supported on a biopolymer as recyclable and selective hydroformylation catalysts // *Green Chemistry.*– 2012.– Vol. 14, № 2.– P. 338–347.
141. Pilaski M., Artz J., Islam H.-U., Beale A.M., Palkovits R. N-containing covalent organic frameworks as supports for rhodium as transition-metal catalysts in hydroformylation reactions // *Microporous and Mesoporous Materials.*– 2016.– Vol. 227.– P. 219–227.
142. Artner J., Bautz H., Fan F., Habicht W., Walter O., Doring M., Arnold U. Metal-doped epoxy resins: Easily accessible, durable, and highly versatile catalysts // *Journal of Catalysis.*– 2008.– Vol. 255, № 2.– P. 180–189.
143. Теренина М.В., Кардашева Ю.С., Куликов Л.А., Синикова Н.А., Караханов Э.А. Родийсодержащие мезопористые ароматические каркасы как катализаторы гидроформилирования непредельных соединений // *Наногетерогенный катализ.*– 2022.– Т. 7, № 2.– С. 40–47.
144. Shi Y., Ji G., Hu Q., Lu Y., Hu X., Zhu B., Huang W. Highly uniform Rh nanoparticles supported on boron doped g-C₃N₄ as a highly efficient and recyclable catalyst for heterogeneous hydroformylation of alkenes // *New Journal of Chemistry.*– 2020.– Vol. 44, № 1.– P. 20–23.
145. Shi Y., Lu Y., Ren T., Li J., Hu Q., Hu X., Zhu B., Huang W. Rh Particles Supported on Sulfated g-C₃N₄: A Highly Efficient and Recyclable Heterogeneous Catalyst for Alkene Hydroformylation // *Catalysts.*– 2020.– Vol. 10, № 11.– P. 1359.
146. Shi Y., Li J., Shen X., Xie P., Gong J., Sun H., Hu X., Zhu B., Huang W. Highly Efficient and Chemoselective Tandem Hydroformylation-Hydrogenation of Alkenes to Alcohols over g-CN Supported Bimetallic Rh and Co Nanoparticles Catalysts // *ChemPhysChem.*– 2023.– Vol. 24, № 12. – P. e202200910
147. Jurado L., Esvan J., Luque-Álvarez L.A., Bobadilla L.F., Odriozola J.A., Posada-Pérez S., Poater A., Comas-Vives A., Axet M.R. Highly dispersed Rh single atoms over graphitic carbon nitride as a robust catalyst for the hydroformylation reaction // *Catalysis Science & Technology.*– 2023.– Vol. 13, № 5.– P. 1425–1436.
148. Pignolet L.H. *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes* – Boston, MA: Springer US, 1983. – 489 p.
149. Wang H., Yuan H., Chen X., Wang X., Zhao K., Shi F. A Highly Active N-Doped Carbon

- Supported CoFe Alloy Catalyst for Hydroformylation of C 8 Olefins // *The Journal of Physical Chemistry C*.– 2022.– Vol. 126, № 1.– P. 273–281.
150. Srivastava A.K., Ali M., Siangwata S., Satrawala N., Smith G.S., Joshi R.K. Multitasking FeOCN Composite as an Economic, Heterogeneous Catalyst for 1-Octene Hydroformylation and Hydration Reactions // *Asian Journal of Organic Chemistry*.– 2020.– Vol. 9, № 3.– P. 377–384.
 151. Marrakchi H., Nguini Effa J.-B., Haimeur M., Lieto J., Aune J.-P. Polymer-supported anionic tri-osmium and tri-iron cluster catalysts for alkene hydroformylation // *Journal of Molecular Catalysis*.– 1985.– Vol. 30, № 1–2.– P. 101–109.
 152. Escobar-Bedia F.J., Lopez-Haro M., Calvino J.J., Martin-Diaconescu V., Simonelli L., Perez-Dieste V., Sabater M.J., Concepción P., Corma A. Active and Regioselective Ru Single-Site Heterogeneous Catalysts for Alpha-Olefin Hydroformylation // *ACS Catalysis*.– 2022.– Vol. 12, № 7.– P. 4182–4193.
 153. Hertrich M.F., Scharnagl F.K., Pews-Davtyan A., Kreyenschulte C.R., Lund H., Bartling S., Jackstell R., Beller M. Supported Cobalt Nanoparticles for Hydroformylation Reactions // *Chemistry – A European Journal*.– 2019.– Vol. 25, № 21.– P. 5534–5538.
 154. Bae J.A., Song K.-C., Jeon J.-K., Ko Y.S., Park Y.-K., Yim J.-H. Effect of pore structure of amine-functionalized mesoporous silica-supported rhodium catalysts on 1-octene hydroformylation // *Microporous and Mesoporous Materials*.– 2009.– Vol. 123, № 1–3.– P. 289–297.
 155. Chen J., Qiao L., Zhou Z., Wu X., Guo X., Zong S., Ding Y., He Y., Yao Y. Promoted Hydroformylation of Formaldehyde By Electronic Metal–Support Interactions in N-Group Functionalized Silica Supported Rhodium Catalyst // *Catalysis Letters*.– 2021. – P. 3664–3674.
 156. Huang L. Catalytic studies of aminated MCM-41-tethered rhodium complexes for 1-hexene hydroformylation // *Applied Catalysis A: General*.– 2004.– Vol. 265, № 2.– P. 247–257.
 157. Huang L., Wu J.C., Kawi S. Rh₄(CO)₁₂-derived functionalized MCM-41-tethered rhodium complexes: preparation, characterization and catalysis for cyclohexene hydroformylation // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*.– 2003.– Vol. 206, № 1–2.– P. 371–387.
 158. Wada K., Tomoyose R., Kondo T., Mitsudo T. aki. Preparation of porous ruthenium catalysts utilizing a silsesquioxane ligand; catalytic activity towards hydroformylation of 1-octene // *Applied Catalysis A: General*.– 2009.– Vol. 356, № 1.– P. 72–79.
 159. Blum J., Rosenfeld A., Polak N., Israelson O., Schumann H., Avnir D. Comparison between homogeneous and sol-gel-encapsulated rhodium-quaternary ammonium ion pair catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*.– 1996.– Vol. 107, № 1–3.– P. 217–223.

160. Nandi M., Mondal P., Islam M., Bhaumik A. Highly Efficient Hydroformylation of 1-Hexene over an ortho-Metallated Rhodium(I) Complex Anchored on a 2D-Hexagonal Mesoporous Material // *European Journal of Inorganic Chemistry*.– 2011.– Vol. 2011, № 2.– P. 221–227.
161. Kardasheva Y., Terenina M., Sokolov D., Sinikova N., Kardashev S., Karakhanov E. Hydroformylation of Alkenes over Phosphorous-Free Rhodium Supported on N-Doped Silica // *Catalysts*.– 2023.– Vol. 13, № 5.– P. 818.
162. Bauer G., Ongari D., Tiana D., Gäumann P., Rohrbach T., Pareras G., Tarik M., Smit B., Ranocchiari M. Metal-organic frameworks as kinetic modulators for branched selectivity in hydroformylation // *Nature Communications*.– 2020.– Vol. 11, № 1.– P. 1059.
163. Klabunde J., Bischoff C., Papa A.J. Propanols // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.– Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2018.– P. 1–14.
164. Torres G.M., Frauenlob R., Franke R., Börner A. Production of alcohols via hydroformylation // *Catalysis Science & Technology*.– 2015.– Vol. 5, № 1.– P. 34–54.
165. Rodriguez B.A., Tenn W.J. Direct formation of propanol from a dilute ethylene feed via reductive-hydroformylation using homogeneous rhodium catalysts at low feed pressures // *Applied Catalysis A: General*.– 2012.– Vol. 421–422.– P. 161–163.
166. Fell B., Geurts A. Hydroformylierung mit Rhodiumcarbonyl-tert.-Amin-Komplekxkatalysatoren // *Chemie Ingenieur Technik - CIT*.– 1972.– Vol. 44, № 11.– P. 708–712.
167. Jurewicz A.T., Rolmann L.D., Whitehurst D.D. Hydroformylation with Rhodium-Amine Complexes // *Advances in Chemistry*.– 1974.– Vol. 132.– P. 240–251.
168. Cheung L.L.W., Vasapollo G., Alper H. Synthesis of Alcohols via a Rhodium-Catalyzed Hydroformylation- Reduction Sequence using Tertiary Bidentate Amine Ligands // *Advanced Synthesis & Catalysis*.– 2012.– Vol. 354, № 10.– P. 2019–2022.
169. Fuchs S., Lichte D., Dittmar M., Meier G., Strutz H., Behr A., Vorholt A.J. Tertiary Amines as Ligands in a Four-Step Tandem Reaction of Hydroformylation and Hydrogenation: An Alternative Route to Industrial Diol Monomers // *ChemCatChem*.– 2017.– Vol. 9, № 8.– P. 1436–1441.
170. Fuchs S., Lichte D., Jolmes T., Rösler T., Meier G., Strutz H., Behr A., J.Vorholt A. Synthesis of Industrial Primary Diamines via Intermediate Diols - Combining Hydroformylation, Hydrogenation and Amination // *ChemCatChem*.– 2018.– Vol. 10, № 18.– P. 4126–4133.
171. Alvila L., Pakkanen T.A., Pakkanen T.T., Krause O. Comparative study of homogeneous

- catalytic activity of group 8–9 metal compounds in hydroformylation of 1-hexene // *Journal of Molecular Catalysis*.– 1992.– Vol. 73, № 3.– P. 325–334.
172. Rösler T., Ehmann K.R., Köhnke K., Leutsch M., Wessel N., Vorholt A.J., Leitner W. Reductive hydroformylation with a selective and highly active rhodium amine system // *Journal of Catalysis*.– 2021.– Vol. 400.– P. 234–243.
 173. Ternel J., Lopes A., Sauthier M., Buffe C., Wiatz V., Bricout H., Tilloy S., Monflier E. Reductive Hydroformylation of Isosorbide Diallyl Ether // *Molecules*.– 2021.– Vol. 26, № 23.– P. 7322.
 174. Vanbésien T., Monflier E., Hapiot F. Rhodium-catalyzed one pot synthesis of hydroxymethylated triglycerides // *Green Chemistry*.– 2016.– Vol. 18, № 24.– P. 6687–6694.
 175. Vanbésien T., Monflier E., Hapiot F. A hydroaminomethylation/ hydrohydroxymethylation sequence for the one pot synthesis of aminohydroxytriglycerides // *Green Chemistry*.– 2017.– Vol. 19, № 8.– P. 1940–1948.
 176. El Mouat A., El Assimi T., Raihane M., Ternel J., Bricout H., Monflier E., Tilloy S., Lahcini M. Exploiting poly(ϵ -caprolactone) grafted from hydrohydroxymethylated sunflower oil as biodegradable coating material of water-soluble fertilizers // *Progress in Organic Coatings*.– 2023.– Vol. 179.– P. 107513.
 177. Becquet C., Ferreira M., Bricout H., Quienne B., Caillol S., Monflier E., Tilloy S. Synthesis of diols from jojoba oil via rhodium-catalyzed reductive hydroformylation: a smart way to access biobased polyurethanes // *Green Chemistry*.– 2022.– Vol. 24, № 20.– P. 7906–7912.
 178. Becquet C., Berche F., Bricout H., Monflier E., Tilloy S. Hydrohydroxymethylation of Ethyl Ricinoleate and Castor Oil // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*.– 2021.– Vol. 9, № 28.– P. 9444–9454.
 179. Takahashi K., Yamashita M., Ichihara T., Nakano K., Nozaki K. High-Yielding Tandem Hydroformylation/Hydrogenation of a Terminal Olefin to Produce a Linear Alcohol Using a Rh/Ru Dual Catalyst System // *Angewandte Chemie International Edition*.– 2010.– Vol. 49, № 26.– P. 4488–4490.
 180. Knifton J.F. Syngas reactions: Part XIII. The ruthenium ‘melt’-catalyzed oxonation of terminal olefins // *Journal of Molecular Catalysis*.– 1988.– Vol. 47, № 1.– P. 99–116.
 181. Moreno M.A., Haukka M., Kallinen M., Pakkanen T.A. Reactions of $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ with aromatic nitrogen donor ligands in alcoholic media // *Applied Organometallic Chemistry*.– 2006.– Vol. 20, № 1.– P. 51–69.
 182. Kaneda K., Yasumura M., Hiraki M., Imanaka T., Teranishi S. Highly active $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ - diamine catalyst systems for alcohol synthesis from olefins using carbon monoxide and

- water // Chemistry Letters.– 1981.– Vol. 10, № 12.– P. 1763–1766.
183. Kaneda K., Imanaka T., Teranishi S. Direct synthesis of 1,4-butanediol from allyl alcohol using carbon monoxide and water in the presence of Rh₆(CO)₁₆ -propandiamine system // Chemistry Letters.– 1983.– Vol. 12, № 9.– P. 1465–1466.
184. Kang H.C., Mauldin C.H., Cole T., Slegeir W., Cann K., Pettit R. Reductions with carbon monoxide and water in place of hydrogen. 1. Hydroformylation reaction and water gas shift reaction // Journal of the American Chemical Society.– 1977.– Vol. 99, № 25.– P. 8323–8325.
185. Püschel S., Hammami E., Rösler T., Ehmann K.R., Vorholt A.J., Leitner W. Auto-tandem catalytic reductive hydroformylation with continuous multiphase catalyst recycling // Catalysis Science & Technology.– 2022.– Vol. 12.– P. 728–736.
186. Püschel S., Sadowski J., Rösler T., Ehmann K.R., Vorholt A.J., Leitner W. Auto-Tandem Catalytic Reductive Hydroformylation in a CO₂ -Switchable Solvent System // ACS Sustainable Chemistry & Engineering.– 2022.– Vol. 10, № 11.– P. 3749–3756.
187. El Mouat A., Becquet C., Ternel J., Ferreira M., Bricout H., Monflier E., Lahcini M., Tilloy S. Promising Recyclable Ionic Liquid-Soluble Catalytic System for Reductive Hydroformylation // ACS Sustainable Chemistry & Engineering.– 2022.– Vol. 10, № 34.– P. 11310–11319.
188. L. Hunter D., E. Moore S., A. Dubois R., E. Garrou P. Deactivation of rhodium hydroformylation catalysts on amine functionalized organic supports // Applied Catalysis.– 1985.– Vol. 19, № 2.– P. 275–285.
189. L. Hunter D., E. Moore S., E. Garrou P., A. Dubois R. Dicyclopentadiene hydroformylation catalyzed by Rh_xCo_{4-x}(CO)₁₂ (x = 4, 2-0)/tertiary amine catalysts // Applied Catalysis.– 1985.– Vol. 19, № 2.– P. 259–273.
190. Alvila L., Pakkanen T.A., Pakkanen T.T., Krause O. Hydroformylation of olefins catalysed by rhodium and cobalt clusters supported on organic (Dowex) resins // Journal of Molecular Catalysis.– 1992.– Vol. 71, № 3.– P. 281–290.
191. Pat. US4144191A USA. Amine-resin supported rhodium-cobalt carbonyl bimetallic clusters as novel hydroformylation catalysts / Garrou P.E., Hartwell G.E.; assignee The Dow Chemical Company. – № 803815; filled 06.06.1977; publ. 13.03.1979. – 5 p.
192. Pat. US4652539A USA. Catalyst for producing alcohol from olefins by hydroformylation / Alvila L., Joutsimo M., Krause O.I, Pakkanen T.; assignee Neste OY. – № 801,100; filled 22.11.1985; publ. 24.03.1987. – 3 p.
193. Kaneda K., Kuwahara H., Imanaka T. New polymer-bound Rh carbonyl cluster catalysts containing two functional ligands for hydrohydroxymethylation of olefins // Journal of

- Molecular Catalysis.– 1992.– Vol. 72, № 3.– P. L27–L30.
194. Corain B., Basato M., Zecca M., Braca G., Galletti A.M.R., Lora S., Palma G., Guglielminotti E. Direct synthesis of alcohols from n-olefins and syngas in the liquid phase catalyzed by rhodium supported on crosslinked acrylic resins // *Journal of Molecular Catalysis.*– 1992.– Vol. 73, № 1.– P. 23–41.
 195. Pat. EP0448848A1 Italy. Hydroformylation of olefins / Basato M., Braca G., Brunelli M., Corain B., Lora S., Palma G., Raspolli Galletti A.M., Zecca M.; assignee Eniricerche S.p.A.:– № 90203254.9, filled 11.12.1990; publ. 02.10.1991. – 10 p.
 196. Pat. US 4213921 USA. Olefin hydroformylation / Mitchell T.O., Whitehurst D.D.; assignee Mobil Oil Corporation. – № 962941, filled 22.11.1976; publ. 22.07.1980. – 11 p.
 197. Allum K., Hancock R., Howell I., Pitkethly R., Robinson P. Supported transition metal complexes IV. Rhodium catalysts for the liquid phase hydroformylation of hexene-1 // *Journal of Catalysis.*– 1976.– Vol. 43, № 1–3.– P. 322–330.
 198. Alvila L., Pakkanen T.A., Pakkanen T.T., Krause O. Catalytic hydroformylation of 1-hexene over $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$ supported on inorganic carrier materials // *Journal of Molecular Catalysis.*– 1992.– Vol. 75, № 3.– P. 333–345.
 199. Alvila L., Pakkanen T.A., Krause O. Hydroformylation of olefins catalysed by supported $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ with 2,2'-bipyridine or with other heterocyclic nitrogen base // *Journal of Molecular Catalysis.*– 1993.– Vol. 84, № 2.– P. 145–156.
 200. Alvila L., Pursiainen J., Kiviaho J., Pakkanen T.A., Krause O. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/2,2'$ -bipyridine supported on inorganic carriers as 1-hexene hydroformylation catalysts // *Journal of Molecular Catalysis.*– 1994.– Vol. 91, № 3.– P. 335–342.
 201. Haukka M., Pakkanen T.A. Preparation of Supported Heterogeneous Catalysts by Pulse Impregnation: Application to $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/2,2'$ -Bipyridine/ SiO_2 Catalyst // *Journal of Catalysis.*– 1994.– Vol. 148, № 1.– P. 315–322.
 202. Haukka M., Alvila L., Pakkanen T.A. Catalytic activity of ruthenium 2,2'-bipyridine derived catalysts in 1-hexene hydroformylation and 1-heptanal hydrogenation // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*– 1995.– Vol. 102, № 2.– P. 79–92.
 203. Crozet D., Urrutigoity M., Kalck P. Recent Advances in Amine Synthesis by Catalytic Hydroaminomethylation of Alkenes // *ChemCatChem.*– 2011.– Vol. 3, № 7.– P. 1102–1118.
 204. Vieira T.O., Alper H. Rhodium(I)-catalyzed hydroaminomethylation of 2-isopropenylanilines as a novel route to 1,2,3,4-tetrahydroquinolines // *Chemical Communications.*– 2007.– № 26.– P. 2710–2711.
 205. Vieira T.O., Alper H. An efficient three-component one-pot approach to the synthesis of

- 2,3,4,5-tetrahydro-1H-2-benzazepines by means of rhodium-catalyzed hydroaminomethylation // *Organic Letters*.– 2008.– Vol. 10, № 3.– P. 485–487.
206. Okuro K., Alper H. Ionic diamine rhodium complex catalyzed hydroaminomethylation of 2-allylanilines // *Tetrahedron Letters*.– 2010.– Vol. 51, № 38.– P. 4959–4961.
207. October J., Mapolie S.F. Alkylation of Amines Via Tandem Hydroaminomethylation Using Imino-Pyridine Complexes of Rhodium as Catalyst Precursors // *Catalysis Letters*.– 2020.– Vol. 150, № 4.– P. 998–1010.
208. October J., Mapolie S.F. Sequential hydroaminomethylation/Pd-catalyzed hydrogenolysis as an atom efficient route to valuable primary and secondary amines // *Tetrahedron Letters*.– 2021.– Vol. 70.– P. 153018.
209. Gorbunov D., Nenasheva M., Gorbunov A., Matsukevich R., Maximov A., Karakhanov E. One-pot synthesis of short-chain cyclic acetals *via* tandem hydroformylation–acetalization under biphasic conditions // *Reaction Chemistry & Engineering*.– 2021.– Vol. 6, № 5.– P. 839–844.
210. Горбунов Д. Н., Ненашева М. В., Синикова Н. А., Кардашева Ю. С., Максимов А. Л., Караханов, Э. А. Тандемная реакция гидроформилирования-ацетализации с применением водорастворимой каталитической системы: перспективный способ получения ценных кислородсодержащих соединений из олефинов и полиолов // *Журнал прикладной химии*.– 2018.– Т. 91, № 6.– С. 859–865.
211. Горбунов Д. Н., Егазьянц С. В., Кардашева Ю. С., Максимов А. Л., Караханов Э. А. Синтез циклических ацеталей в процессе гидроформилирования окт-1-ена в присутствии полиолов // *Известия Академии наук. Серия химическая*.– 2015.– № 4.– С. 943–947.
212. Pardey A.J., Uzcátegui G.C., Hung-Low F., Rivas A.B., Yáñez J.E., Ortega M.C., Longo C., Aguirre P., Moya S.A. Hydroesterification versus hydroformylation–acetalization of 1-hexene catalyzed by soluble carbonylrhodium complexes of pyridine ligands // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*.– 2005.– Vol. 239, № 1–2.– P. 205–214.
213. Hung-Low F., Uzcátegui G.C., Ortega M.C., Rivas A.B., Yanez J.E., Alvarez J., Pardey A.J., Longo C. Hydroesterification and hydroformylation of 1-hexene catalyzed by rhodium complexes immobilized on poly(4-vinylpyridine) // *Catalysis Today*.– 2005.– Vol. 107–108.– P. 273–281.
214. Hung-Low F., Uzcátegui G.C., Alvarez J., Ortega M.C., Pardey A.J., Longo C. Catalyst concentration effect on the hydroesterification and hydroformylation-acetalization of 1-hexene by a rh complex // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*.– 2006.– Vol. 88, № 1.– P. 143–148.

215. Norinder J., Rodrigues C., Börner A. Tandem hydroformylation–acetalization with a ruthenium catalyst immobilized in ionic liquids // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*– 2014.– Vol. 391.– P. 139–143.
216. Bruch A., Gebert A., Breit B. Tandem-Directed Regioselective Hydroformylation/ β -Elimination: A Practical Method for the Synthesis of Enals // *Synthesis.*– 2008.– Vol. 2008, № 14.– P. 2169–2176.
217. Gorbunov D.N., Nenasheva M.V., Borovoi 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.– P. 115194.
218. Варшавский Ю.С., Черкасова Т.Г. Простой способ получения ацетилацетонатодикарбонила родия (I) // *Журнал неорганической химии.*– 1967.– № 12.– С. 1709–1711.
219. 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.
220. Gao T. Contrilable methylation of polyethylenimine by Cu coodination for NO_x, SO₂, and CO₂ capture. M. Sc. Thesis: defended 05.2018.– The University of Akron, 2018. – 72 p.
221. 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. – Vol. 63, № 3.– С. 401–415.
222. 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.
223. Mizoroki T., Seki K., Meguro S., Ozaki A. Rhodium Complex Catalyzed Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes to Unsaturated Alcohols // *Bulletin of the Chemical Society of Japan.*– 1977.– Vol. 50, № 8.– P. 2148–2152.
224. Mizoroki T., Kioka M., Suzuki M., Sakatani S., Okumura A., Maruya K. Behavior of Amine in Rhodium Complex–Tertiary Amine Catalyst System Active for Hydrogenation of Aldehyde under Oxo Reaction Conditions // *Bulletin of the Chemical Society of Japan.*– 1984.– Vol. 57, № 2.– P. 577–578.

225. Meguro S., Mizoroki T., Ozaki A. Hydrogenation of α,β -unsaturated aldehyde to unsaturated alcohol catalyzed by rhodium complex // *Chemistry Letters*.– 1975.– Vol. 4, № 9.– P. 943–946.
226. Reichardt C., Welton T. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*.– Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.– 692 p.
227. Laine R.M. Criteria for identifying transition metal cluster-catalyzed reactions // *Journal of Molecular Catalysis*.– 1982.– Vol. 14, № 2.– P. 137–169.
228. Kaneda K., Hiraki M., Imanaka T., Teranishi S. Facile reduction of nitrobenzene using carbon monoxide and water catalyzed by rhodium carbonyl cluster-amine systems // *Journal of Molecular Catalysis*.– 1981.– Vol. 12, № 3.– P. 385–387.
229. Rosas N., Márquez C., Hernández H., Gómez R. Hydroformylation of cyclohexene under low pressure with $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$: evidence in favor of homogeneous cluster catalysis // *Journal of Molecular Catalysis*.– 1988.– Vol. 48, № 1.– P. 59–67.
230. Chini P., Martinengo S. Synthesis of rhodium carbonyl compounds at atmospheric pressure. III. Synthesis of $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ and of $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ // *Inorganica Chimica Acta*.– 1969.– Vol. 3.– P. 315–318.
231. Fiddy S.G., Evans J., Neisius T., Sun X.-Z., Jie Z., George M.W. Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) characterisation of the hydroformylation of oct-1-ene by dilute Rh-PEt_3 catalysts in supercritical carbon dioxide // *Chem. Commun.*– 2004.– № 6.– P. 676–677.
232. Beller M., Krauter J.G.. Cobalt-catalyzed biphasic hydroformylation of internal short chain olefins // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*.– 1999.– Vol. 143, № 1–3.– P. 31–39.
233. Dabbawala A.A., Bajaj H.C., Bricout H., Monflier E. Biphasic hydroformylation of 1-octene catalyzed by cobalt complex of trisulfonated tris(biphenyl)phosphine // *Applied Catalysis A: General*.– 2012.– Vol. 413–414.– P. 273–279.
234. Frauenkron M., Melder J., Ruider G., Rossbacher R., Höke H. Ethanolamines and Propanolamines // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.– Wiley, 2001.
235. Martinengo S., Fumagalli A., Chini P., Albano V.G., Clani G. Synthesis and characterization of the tetranuclear anions $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}(\text{COOCH}_3)]^-$ and $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}]^{2-}$ // *Journal of Organometallic Chemistry*.– 1976.– Vol. 116, № 3.– P. 333–342.
236. Bertoluzza A., Monti P., Morelli M.A., Battaglia M.A. A Raman and infrared spectroscopic study of compounds characterized by strong hydrogen bonds // *Journal of Molecular Structure*.– 1981.– Vol. 73, № 1.– P. 19–29.
237. Varshavsky Y.S., Cherkasova T.G., Buzina N.A., Bresler L.S. Spectral characteristics of

- products formed by reaction between Rhacac(PPh₃)(CO) and methyl iodide // *Journal of Organometallic Chemistry.*– 1994.– Vol. 464, № 2.– P. 239–245.
238. Voronkov M.G., Albanov A.I., Aksamentova T.N., Adamovich S.N., Chipanina N.N., Mirskov R.G., Kochina T.A., Vrazhnov D. V., Litvinov M.Y. Tris(2-hydroxyethyl)ammonium salts: 2,8,9-Trihydroprotatranes // *Russian Journal of General Chemistry.*– 2009.– Vol. 79, № 11.– P. 2339–2346.
239. van Slagmaat C.A.M.R., Faber T., Chou K.C., Schwalb Freire A.J., Hadavi D., Han P., Quaedflieg P.J.L.M., Verzijl G.K.M., Alsters P.L., De Wildeman S.M.A. Chemoselective formation of cyclo-aliphatic and cyclo-olefinic 1,3-diols via pressure hydrogenation of potentially biobased platform molecules using Knölker-type catalysts // *Dalton Transactions.*– 2021.– Vol. 50, № 29.– P. 10102–10112.
240. Javni I., Petrovic Z.S., Guo A., Fuller R. Thermal stability of polyurethanes based on vegetable oils // *Journal of Applied Polymer Science.*– 2000.– Vol. 77, № 8.– P. 1723–1734.
241. Khairiah Binti Haji Badri Wong Chee Sien, Maisara Shahrom Binti Raja Shahrom, Liow Chi Hao N.Y.B. and N.R. ‘Adawiyah N. FTIR spectroscopy analysis of the prepolymerization of palm-based polyurethane // *Solid State Science and Technology.*– 2010.– Vol. 18, № 2.– P. 1–8.
242. Ricken S., Osinski P.W., Eilbracht P., Haag R. A new approach to dendritic supported NIXANTPHOS-based hydroformylation catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*– 2006.– Vol. 257, № 1–2.– P. 78–88.
243. Steuerle U., Feuerhake R. Aziridines // *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry.*– Wiley, 2006.
244. Petlicki J., van de Ven T.G.M. Adsorption of polyethylenimine onto cellulose fibers // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*– 1994.– Vol. 83, № 1.– P. 9–23.
245. Chatterjee T., Boutin E., Robert M. Manifesto for the routine use of NMR for the liquid product analysis of aqueous CO₂ reduction: from comprehensive chemical shift data to formaldehyde quantification in water // *Dalton Transactions.*– 2020.– Vol. 49, № 14.– P. 4257–4265.
246. Pat. US 5997748A USA System for extracting soluble heavy metals from liquid solutions / Rosenberg E., Pang D.C.; assignee The University of Montana.– № 08/963314, filled 03.11.1997; publ. 07.12.1999. – 19 p.
247. Allen J., Rosenberg E., Karakhanov E., Kardashev S. V., Maximov A., Zolotukhina A. Catalytic properties of transition metal salts immobilized on nanoporous silica polyamine

- composites II: hydrogenation // *Applied Organometallic Chemistry*.– 2011.– Vol. 25, № 4.– P. 245–254.
248. Караханов, Э. А., Максимов, А. Л., Золотухина, А. В., Кардашев, С. В., and Филиппова, Т. Ю. Наночастицы палладия на дендример-содержащих носителях как катализаторы гидрирования непредельных углеводородов // *Нефтехимия*.– 2012.– Т. 52, № 5.– С. 323–332.
249. Harada T., Ikeda S., Ng Y.H., Sakata T., Mori H., Torimoto T., Matsumura M. Rhodium Nanoparticle Encapsulated in a Porous Carbon Shell as an Active Heterogeneous Catalyst for Aromatic Hydrogenation // *Advanced Functional Materials*.– 2008.– Vol. 18, № 15.– P. 2190–2196.
250. Okamoto Y. Active states of rhodium in rhodium exchanged Y zeolite catalysts for hydrogenation of ethylene and acetylene and dimerization of ethylene studied with X-ray photoelectron spectroscopy // *Journal of Catalysis*.– 1979.– Vol. 58, № 1.– P. 82–94.
251. Hernan P., Del Pino C., Ruiz-Hitzky E. Rhodium complexes with nitrogen-donor ligands anchored on silicic supports. 1. Synthesis and characterization // *Chemistry of Materials*.– 1992.– Vol. 4, № 1.– P. 49–55.
252. Noda H., Motokura K., Chun W.-J., Miyaji A., Yamaguchi S., Baba T. Heterogeneous double-activation catalysis: Rh complex and tertiary amine on the same solid surface for the 1,4-addition reaction of aryl- and alkylboronic acids // *Catalysis Science & Technology*.– 2015.– Vol. 5, № 5.– P. 2714–2727.