

ГЕТЕРОГЕННЫЕ ФОСФИНСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОРИСТЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

© Ван Ханлинь¹, М. В. Ненашева¹, Л. А. Куликов¹, А. В. Акопян¹, Д. Н. Горбунов^{1,*}

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет, 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

* E-mail: gorbunovdn@petrol.chem.msu.ru

Поступила в Редакцию 29 июля 2023 г.

После доработки 6 октября 2023 г.

Принята к публикации 18 октября 2023 г.

Получена серия гетерогенных фосфинсодержащих родиевых катализаторов гидроформилирования на основе модифицированных пористых ароматических каркасов (PAF). Наилучшей стабильностью при многократных использованиях в гидроформилировании гексена-1 обладали катализаторы PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh (TPPTS — трифенилфосфин-3,3',3''-трисульфоновой кислоты тринатриевая соль, MDEA — метилдиэтаноламиновый фрагмент) и PAF-30-Im-TPPTS-Rh (Im — имидазольный фрагмент). Катализатор PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh до и после применения в гидроформилировании охарактеризован методами элементного C,N,H,S-анализа, атомно-абсорбционной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Изучено влияние температуры, давления, а также природы растворителя на протекание гидроформилирования в присутствии PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh. Катализатор активен в гидроформилировании ряда непредельных соединений, включая функционализированные субстраты и олефины с внутренней двойной связью.

Ключевые слова: пористые ароматические каркасы; фосфиновые лиганды; гидроформилирование; гетерогенные катализаторы; соединения родия

DOI: 10.31857/S0044461823030106; EDN: PHOVBE

Гидроформилирование — взаимодействие непредельных соединений с синтез-газом — ключевая стадия промышленных процессов оксосинтеза, направленных на получение альдегидов. Альдегиды в свою очередь используют для получения первичных спиртов, карбоновых кислот, аминов, ацеталей и полиолов. Соединения этих классов находят применение в производстве мономеров и пластификаторов полимеров, поверхностно-активных веществ, парфюмерных и фармацевтических препаратов, а также используются в основном органическом синтезе в качестве реагентов [1]. Крупнотоннажное промышленное гидроформилирование проводят на данный момент исключительно с использованием гомогенных каталитических систем. К недостаткам процессов, основанных на гомогенном катализе, относят сложность отделения продуктов реакции и реализа-

ции непрерывной рециркуляции катализатора, что накладывает ограничения на создание процессов гидроформилирования субстратов с длиной цепи $>C_6$ [2]. Одним из наиболее перспективных подходов к решению указанной проблемы является создание гетерогенных катализаторов. К настоящему моменту известны гетерогенные катализаторы гидроформилирования на основе родия, обладающие активностью, превосходящей классические родий-фосфиновые системы, и характеризующиеся высокой стабильностью, в частности, катализаторы на основе пористых органических полимеров, цеолитов и оксидных носителей [3–6]. Более того, имеются сведения об успешной эксплуатации опытно-промышленной установки гидроформилирования этилена по технологии с использованием гетерогенного катализатора Rh_1/POP (пористый органический

полимер), полученного на основе полимеризованного три-4-винилтрифенилфосфина, мощностью 50 000 т в год [7].

Известно, что значительное влияние на активность и стабильность катализаторов оказывает структура и состав используемого носителя, а также способ закрепления активного металла. Актуальна разработка способов получения новых гетерогенных катализаторов гидроформилирования на основе пористых органических каркасов (PAF, Porous Aromatic Frameworks). Эти материалы относят к классу органических полимеров с высокой удельной площадью поверхности, и их структура может быть подвергнута химической модификации с получением широкого ряда функционализированных производных, что открывает возможность введения в структуру активного металла большим числом способов [8]. По нашим сведениям, имеется лишь одна работа, описывающая применение PAF для создания катализаторов гидроформилирования: в ней авторы закрепляли наночастицы родия на немодифицированном материале PAF-30 и на материале PAF-30-NH₂ [9].

Цель работы — получение гетерогенных фосфинсодержащих родиевых катализаторов гидроформилирования на основе модифицированных PAF-30, содержащих объемные функциональные фрагменты, и определение влияния структуры исходного материала, способа фиксации лиганда и металла на активность и стабильность получаемых катализаторов.

Экспериментальная часть

Для использованных в работе реагентов, полимерных материалов и их структурных фрагментов введены следующие обозначения: PAF-30 — пористый ароматический каркас с предполагаемым числом структурных звеньев в одной грани, равным 4; MDEA — метилдиэтаноламиновый фрагмент; Im — имидазольный фрагмент; TPPTS — трифенилфосфин-3,3',3''-трисульфоновой кислоты тринатриевая соль; PPh₃ — трифенилфосфин; 4-ДФБК — 4-дифенилфосфинбензойная кислота; асас — ацетилацетонат-анион.

В работе использованы гексен-1 (98%, Sigma-Aldrich, кат. номер 240761), октен-1 (98%, Aldrich, кат. номер O4806) аллиловый спирт (≥99%, Sigma-Aldrich, кат. номер 240532), стирол (стабилизированный, для синтеза, Sigma-Aldrich, кат. номер 8.07679), циклогексен (стабилизированный, для синтеза, Sigma-Aldrich, кат. номер 8.02824), толуол (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»), н-декан (≥95%, Sigma-Aldrich, кат. номер 30570), н-додекан (≥99%,

Sigma-Aldrich, кат. номер D221104), дихлорметан (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»), дихлорэтан (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»), метанол (х.ч., ООО ТД «Химмед»), тетрагидрофуран (ч.д.а., ООО «Компонент-Реактив»), диметилформамид (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»), триэтиламин (≥99%, Sigma-Aldrich, кат. номер T0886), 4-диметиламинопиридин (98%, Sigma-Aldrich, кат. номер 39405), 1-(3-диметиламинопропил)-N'-этилкарбодиимид гидрохлорид (для синтеза, Sigma-Aldrich, кат. номер 8.00907), анилин (99%, Sigma-Aldrich, кат. номер 132934), 4-дифенфосфинбензойная кислота (4-ДФБК) (97%, Sigma-Aldrich, кат. номер 401595), трифенилфосфин-3,3',3''-трисульфоновой кислоты тринатриевая соль (TPPTS) (97%, Sigma-Aldrich, кат. номер 744034), трифенилфосфин (PPh₃) (≥95%, Sigma-Aldrich, кат. номер 93092) и синтез-газ CO:H₂ 1:1, об./об. (ООО «ПГС-Сервис»). Подготовка растворятелей выполнена по стандартным методикам. Синтез ацетилацетонатодикарбонила родия Rh(асас)(CO)₂ выполнен по методике [10] из RhCl₃·4H₂O (ОАО «Аурат»). Дистиллированную воду получали путем очистки водопроводной воды с использованием аквадистиллятора ДЭ-25М (АО «ЛЮИП»).

Анализ жидких продуктов методом газожидкостной хроматографии проводили на хроматографе «Хромос ГХ-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. Спектры ядерного магнитного резонанса на ядрах ¹H, ¹³C и ³¹P регистрировали на приборе Varian XL-400 (Bruker) с рабочей частотой 400 МГц при комнатной температуре с использованием стандартных импульсных программ Bruker. Регистрацию спектров проводили на частотах 400, 100 и 162 МГц для ¹H, ¹³C и ³¹P соответственно. Образец растворяли в дейтерированном хлороформе. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре SMART APEX II (Bruker) при температуре 100 К с использованием MoK_α-излучения (λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор) в режиме ω-сканирования. Определение количества C, N, H, S в образцах проводили с помощью универсального элементного CHNOS-анализатора vario MICRO cube (Abacus Analytical Systems). Для анализа брали навеску образца 0.8–1.0 мг, которую сжигали при температуре 950°C в потоке гелия (сжатый, марка А, АО «Московский газоперерабатывающий завод») как транспортного газа. В момент вспышки в кислороде пробы, находящейся в оловянной лодочке, достигается температура 1800°C. Газообразные продукты

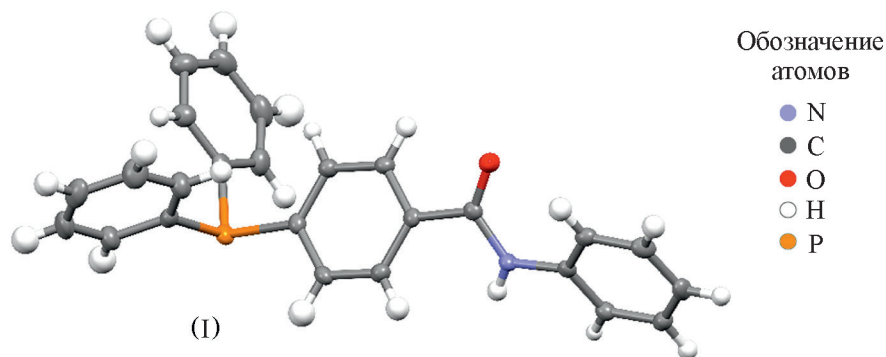
деструкции (азот, углекислый газ, вода) разделяли на термодесорбционной колонке прибора в потоке гелия и детектировали с помощью катарометра. Расчет содержания С, Н и N производили автоматически программным обеспечением прибора с учетом предварительно установленных по стандартным образцам калибровочных коэффициентов. Площадь поверхности была определена на приборе Gemini VII 2390 (V1.02t) (Micromeritics) по стандартной методике. Перед анализом образец дегазировали в вакууме в течение 12 ч при температуре 120°C и давлении $3 \cdot 10^{-4}$ МПа. Изотермы адсорбции и десорбции регистрировали при температуре 77 К. Удельную площадь поверхности рассчитывали по модели Брунауэра–Эммета–Теллера при относительном парциальном давлении $p/p_0 = 0.2$. 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 см^{-1} . Количественное определение фосфора и родия выполнено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с помощью прибора ICPE-9000 (Shimadzu). Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили с помощью прибора LAS-3000 (ISA-Riber), оснащенного фотоэлектронным анализатором с задерживающим потенциалом OPX-150. Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода ($Al_{K\alpha} = 1486.6 \text{ эВ}$) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 20 мА. Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии углерода C1s с энергией связи 284.5 эВ. Анализ материалов методом просвечивающей электронной микроскопии был выполнен на приборе Leo 912 AB Omega (Zeiss)

(увеличение от $80\times$ до $500\,000\times$, разрешение изображения: 0.2–0.34 нм). Потенциал электронного пучка 100 эВ.

Синтез амидного лиганда 4-(дифенилфосфино)-N-фенилбензамида (I). 4-Дифенилфосфинбензойную кислоту (200 мг, 1.0 экв.), анилин (75 мкл, 1.2 экв.), триэтиламин (100 мкл, 1.1 экв.) и 4-диметиламинопиридин (16 мкг, 0.2 экв.) помещали в стеклянную колбу и растворяли в 20 мл дихлорметана. Затем добавляли активатор 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимид (178.7 мкг, 1.2 экв.). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 12 ч. После завершения добавляли 2 М раствор HCl, смесь перемешивали в течение 10 мин и перемещали в делительную воронку. Продукт экстрагировали дихлорметаном 3 раза, затем органическую фазу собирали и промывали дистиллированной водой. После этого органическую фазу отфильтровали в круглодонную колбу и растворитель выпарили на роторном испарителе. Полученный продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент — смесь дихлорметан/этиловый спирт в соотношении 20:1 об./об.). В итоге получили 195 мг белого кристаллического продукта (выход 78% от теории). Продукт анализировали с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса и рентгеноструктурного анализа. Спектр ^1H ЯМР (400 Гц, CDCl_3), δ (м. д.): 7.97 s (1H), 7.79 d (2H), 7.63 d (2H), 7.31–7.39 m (14H), 7.15 t (1H); ^{13}C ЯМР (100 Гц, CDCl_3), δ (м. д.): 165.1, 142.3 d (1JPC = 13.8 Гц), 137.4, 134.5, 133.6 d (2JPC = 19.9 Гц), 133.3 d (2JPC = 18.9 Гц), 128.7 d (2JPC = 7.19 Гц), 128.3 d (2JPC = 7.37 Гц), 126.5, 126.4, 124.2, 119.8; ^{31}P ЯМР (162 Гц, CDCl_3), δ (м. д.): –5.37.

Синтез катализатора PAF-30-NH₂-(I)-Rh. В колбу объемом 100 мл из баллона подавали аргон для вытеснения воздуха и создания инертной атмосферы, после чего помещали в нее 612 мг 4-дифенилфосфин-

Кристаллическая структура лиганда (I) (по данным рентгеноструктурного анализа)



бензойной кислоты и 40 мл дихлорметана. После растворения кислоты в дихлорметане в колбу добавляли 550 мг материала PAF-30-NH₂, 0.3 мл триэтиламина, 49 мг 4-диметиламинопиридина и 0.38 мл активатора 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимида. Смесь перемешивали при комнатной температуре 24 ч, затем твердый остаток центрифугировали и промывали дихлорметаном дважды. Материал сушили на роторном испарителе и в результате получили 706 мг носителя PAF-30-NH₂-(I). Для закрепления родия на носителе в колбу объемом 50 мл добавляли 500 мг носителя PAF-30-NH₂-(I), 26 мг ацетилацетонатодикарбонила родия и 20 мл дихлорметана, содержимое перемешивали при комнатной температуре 24 ч. Затем полученную смесь центрифугировали, дважды промывали дихлорметаном. Катализатор PAF-30-NH₂-(I)-Rh сушили на роторном испарителе, в результате получили 443 мг катализатора в виде светло-желтого порошка.

Методика синтеза катализатора PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh. В круглодонную колбу объемом 25 мл поместили 322 мг носителя PAF-30-MDEA и 290 мг TPPTS, затем добавили 15 мл метилового спирта. В колбу подавали аргон для вытеснения воздуха и создания инертной атмосферы, далее полученную суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. После завершения процедуры содержимое колбы переносили на стеклянный фильтр и промывали метанолом, затем осадок сушили при слабом нагревании в роторном испарителе. Получено 414 мг материала в виде светло-желтого порошка. Часть материала (70 мг) отбирали для проведения необходимых физико-химических анализов, остальную часть снова помещали в круглодонную колбу, добавляли 25 мг ацетилацетонатодикарбонила родия и 10 мл метанола. Содержимое перемешивали 24 ч при комнатной температуре. После промывки конечного продукта метанолом и хлористым метиленом на стеклянном фильтре материал сушили в роторном испарителе. Получено 292 мг катализатора PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh.

Методика синтеза катализатора PAF-30-Im-TPPTS-Rh. В круглодонную колбу объемом 25 мл поместили 122 мг носителя PAF-30-Im и 150 мг лиганда TPPTS, затем добавили 10 мл метилового спирта. В колбу подавали аргон для вытеснения воздуха и создания инертной атмосферы, далее полученную суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. После завершения процедуры содержимое колбы переносили на стеклянный фильтр и промывали метанолом, затем осадок сушили при слабом нагревании в роторном испарителе. Получено 270 мг

материала в виде светло-желтого порошка. Часть материала (70 мг) отбирали для проведения необходимых физико-химических анализов, остальную часть материала снова помещали в круглодонную колбу, добавляли 20 мг ацетилацетонатодикарбонила родия и 10 мл метанола. Содержимое перемешивали 24 ч при комнатной температуре. После промывки конечного продукта метанолом и хлористым метиленом на стеклянном фильтре его сушили в роторном испарителе. Получено 143 мг катализатора PAF-30-Im-TPPTS-Rh.

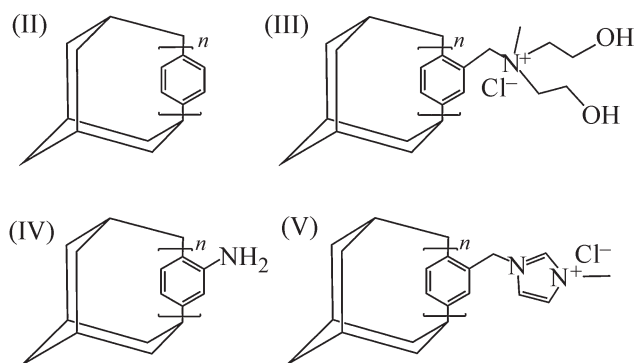
Методика синтеза катализаторов PAF-30-Rh и PAF-30-Rh/PPh₃. В круглодонную колбу объемом 25 мл поместили 100 мг носителя PAF-30, 10 мг ацетилацетонатодикарбонила родия и 10 мл метилового спирта. В колбу подавали аргон для вытеснения воздуха и создания инертной атмосферы, далее полученную суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. После промывки конечного продукта метанолом и хлористым метиленом на стеклянном фильтре его сушили в роторном испарителе. Получено 95 мг катализатора PAF-30-Rh. Часть катализатора PAF-30-Rh (45 мг) помещали в круглодонную колбу, добавляли 15 мг трифенилфосфина, 5 мл дихлорметана, продували колбу аргоном и содержимое перемешивали 6 ч при комнатной температуре. После двукратного центрифугирования полученного продукта с промывкой дихлорметаном получен катализатор PAF-30-Rh/PPh₃ в количестве 39 мг.

Эксперименты по гидроформилированию проводили в автоклаве из нержавеющей стали при нагревании под повышенным давлением. В стеклянный вкладыш загружали требуемое количество катализатора, растворителя и субстрата. Далее вкладыш помещали в автоклав, герметизировали его, подавали аргон для вытеснения воздуха и создания инертной атмосферы, затем закачивали в автоклав синтез-газ до требуемого давления. Автоклав подключали к термостату. Перемешивание осуществляли при помощи якоря магнитной мешалки со скоростью 700 об·мин⁻¹. Реакцию проводили при заданной температуре в течение установленного времени. После этого автоклав охлаждали, отсоединяли от термостата, сбрасывали давление и открывали. Полученную смесь анализировали после центрифугирования методом газожидкостной хроматографии с внутренним стандартом (н-додекан). Для проведения опытов по многократному использованию катализатора жидкую фазу после центрифугирования отделяли, промывали катализатор толуолом при перемешивании и центрифугировали повторно. После отделения толуола добавляли свежие порции субстрата и растворителя и проводили следующую реакцию.

Обсуждение результатов

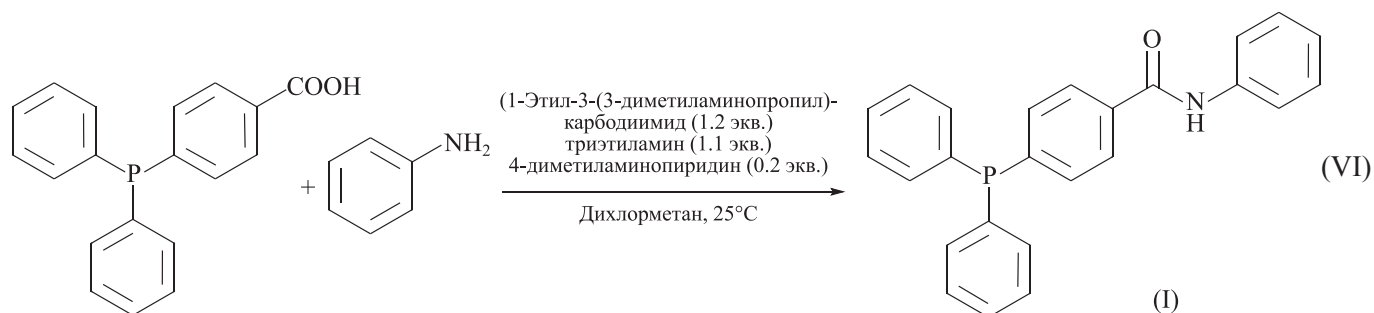
В качестве исходных материалов для синтеза катализаторов гидроформилирования использованы модифицированные полимерные каркасы — PAF-30 (II) и его производные PAF-30-MDEA (III), где MDEA —

метилдиэтаноламиновый фрагмент, PAF-30-NH₂ (IV), PAF-30-Im (V), где Im — имидазольный фрагмент. Материалы получены по известным методикам [11], предполагаемое число ароматических колец в одной грани элементарного фрагмента $n = 4$.



Известно, что в материалы, имеющие положительно заряженные функциональные группы (в нашем случае это группы $\text{—CH}_2\text{N}^+\text{X}$, X — метилдиэтаноламиновый фрагмент и имидазольный), могут быть введены анионные комплексы Rh/TPPTS [12, 13]. Каркас PAF-30-NH₂ может быть использован для получения материала с ковалентно закрепленным фосфиновым лигандом — 4-дифенилфосфинбензойной кислотой. Ранее в нашей лаборатории был получен и использован в качестве носителя для создания катализатора гидроформилирования материал, в котором 4-ДФБК была закреплена за счет амидной связи на гибридном материале BP-1 (мезопористый силикагель с привитым полиаллиламином) [14]. Однако при использовании PAF-30 в качестве исходного материала амидная

связь между 4-ДФБК и носителем приведет к получению гетерогенизированного фосфинсодержащего материала с электроноакторным заместителем в одном из ароматических колец при атоме фосфора. Такое строение лиганда может оказывать значительное влияние на характеристики катализатора, в связи с чем сперва был синтезирован и испытан в гидроформилировании амидный лиганд (I) на основе анилина и 4-ДФБК — гомогенный структурный аналог функциональной части носителя PAF-30-NH₂ с ковалентно закрепленной 4-ДФБК, обозначенного далее как PAF-30-NH₂-(I). Амид такого строения не был ранее описан в литературе, а метод синтеза выбрали на основе известного метода синтеза его структурных аналогов, представленного в работе [15]:



В результате одностадийного синтеза и проведения стадий выделения и очистки получили вещество светло-желтого цвета, строение которого устанавливали методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах ¹H, ¹³C и ³¹P, а также рентгеноструктурного анализа. Установлено, что полученное вещество полностью соответствовало строению предполагаемого амида (I). Амидный лиганд (I) был

испытан в модельной реакции гидроформилирования гексена-1. Результат этого опыта сопоставлен с результатами, полученными в гидроформилировании гексена-1, катализируемом безлигандной системой (прекурсор — ацетилацетонатодикарбонил родия) и системой Rh/PPh₃ (табл. 1).

Каталитическая система Rh/(I) обладала более высокой активностью в гидроформилировании гек-

Таблица 1

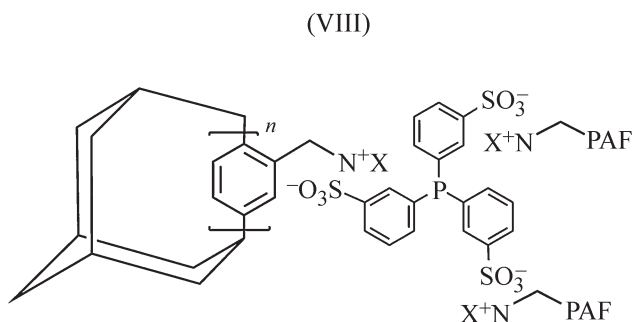
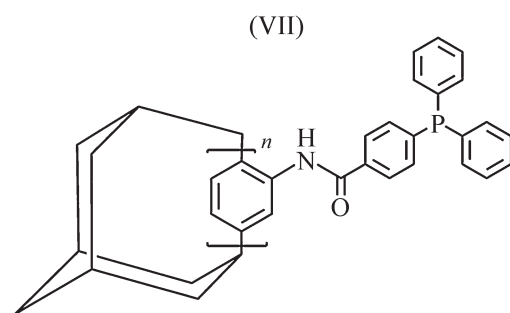
Сравнение безлигандной системы (прекурсор — ацетилацетонатодикарбонил родия) и систем Rh/PPh₃ и Rh/(I) в гомогенном гидроформилировании гексена-1

Лиганд	Выход альдегидов, %	Соотношение н/изо
—	73	0.9
PPh ₃	99	2.8
(I)	99	1.1

Примечание. Условия: 1 мг ацетилацетонатодикарбонила родия, лиганд (I) — амидный лиганд 4-(дифенилфосфино)-N-фенилбензамид, толуол (3.0 мл), лиганд (P:Rh = 10, мольн.), гексен-1 (0.5 мл), CO:H₂ (1:1 об./об.) 3 МПа, 80°C, 3 ч.

сена-1, чем безлигандная система, однако селективность реакции (н/изо — соотношение количеств альдегидов линейного и разветвленного строения) была ниже, чем в случае использования системы Rh/PPh₃.

Так, на основе материалов PAF-30-NH₂, PAF-30-MDEA и PAF-30-Im были получены фосфинсодержащие носители PAF-30-NH₂-(I) (VII), PAF-30-MDEA-TPPTS и PAF-30-Im-TPPTS (VIII).



X — диэтанламиновый или имидазольный фрагмент

Катализаторы PAF-30-NH₂-(I)-Rh, PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh и PAF-30-Im-TPPTS-Rh были получены нанесением родия на носители из метанольного раствора ацетилацетонатодикарбонила родия. Наряду с этим также способом пропитки получены катализаторы сравнения PAF-30-Rh и PAF-30-Rh/PPh₃ на основе немодифицированного PAF-30. Стабильность катализаторов оценивали в модельной реакции гидроформилирования гексена-1 (рис. 1).

Катализаторы PAF-30-Rh и PAF-30-Rh/PPh₃ теряли активность уже при втором использовании, что может быть связано с непрочным закреплением родия в структуре и его смыванием в жидкую фазу в ходе первого эксперимента. В процессе с использованием катализатора PAF-30-NH₂-(I)-Rh падение активности при втором использовании было не столь существенным, однако в ходе 5 повторных реакций наблюдалась явная тенденция к постепенной потере активности. В свою очередь достаточно высокой стабильностью характеризовались катализаторы на основе носителей, модифицированных лигандом TPPTS, — PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh и PAF-30-Im-TPPTS-Rh.

Для более подробных исследований был выбран катализатор PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh. Основные различия между спектрами PAF-30 и PAF-30-MDEA наблюдаются в области 1100–1000 см⁻¹, что обусловлено появлением спиртовых групп (колебания C—O) в материале после модификации (рис. 2). С этим также согласуется появление широкой полосы 3500–3100 см⁻¹, соответствующей колебаниям в OH-группе. Сигналы около 1200 и 1030 (S=O), 670–670 (ароматические кольца) и 1650 см⁻¹ (P=C=C), появившиеся в спектре PAF-30-MDEA-TPPTS, свидетельствуют об успешном нанесении TPPTS [16].

Соотношение N:S (мольн.) в материале составило 1:1.5. Это свидетельствует о том, что часть молекул TPPTS может связана с одной или двумя катионными группами материала (табл. 2).

Содержание родия, согласно данным атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, составило 1.03 мас%, мольное соотношение P:Rh = 3:1. После 5 циклов работы содержание родия в катализаторе PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh снижается с 1.05 до 0.3 мас%, а содержание фосфора

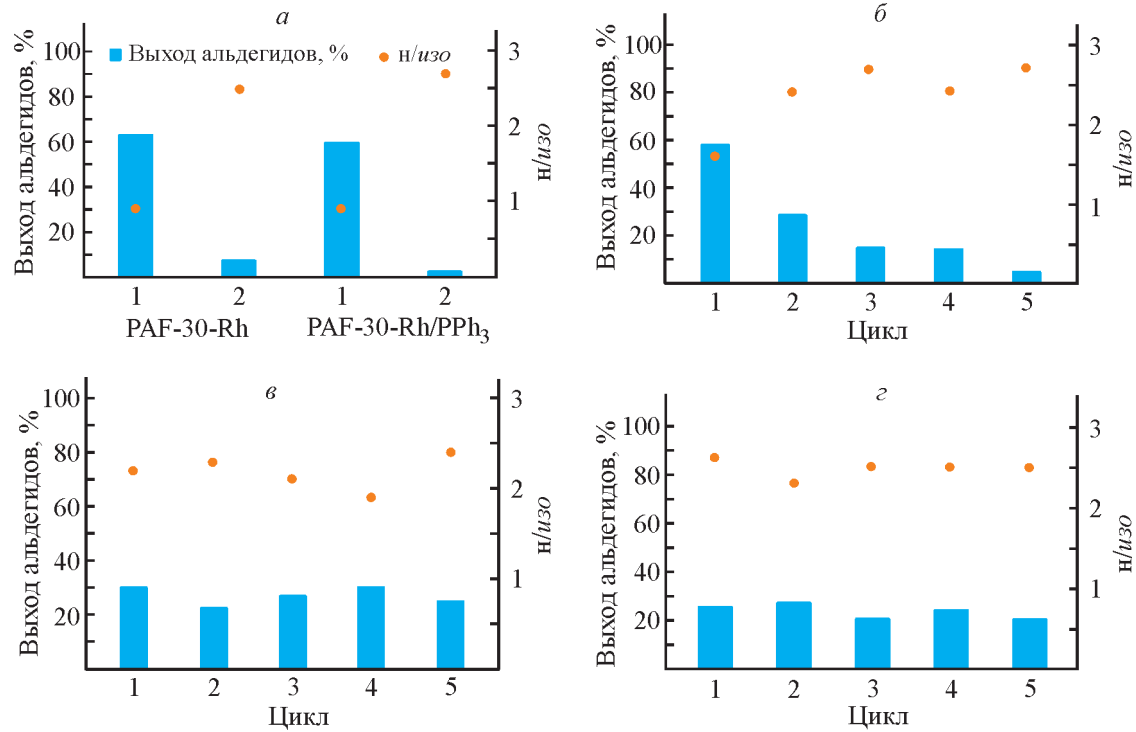


Рис. 1. Результаты экспериментов по многократному использованию катализаторов в гидроформилировании гексена-1.

а — катализаторы на основе немодифицированного PAF-30, *б* — PAF-30-NH₂-(I)-Rh (I — фрагмент закрепленной 4-дифенилфосфинбензойной кислоты), *в* — PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh (MDEA — метилдиэтаноламиновый фрагмент, TPPTS — трифенилфосфин-3,3',3''-трисульфоновой кислоты тринатриевая соль), *г* — PAF-30-Im-TPPTS-Rh (Im — имидазольный фрагмент, TPPTS — трифенилфосфин-3,3',3''-трисульфоновой кислоты тринатриевая соль).

Условия: катализатор 30 мг, толуол 2.5 мл, гексен-1 0.3 мл, 90°C, CO:H₂ (1:1 об./об.), 3 МПа, 3 ч.

при этом остается неизменным, и это соответствует соотношению Rh:P = 1:9 (моль/моль). В первом цикле удельная активность катализатора, выраженная значением числа оборотов реакции (TOF) (1) и рассчитанная при выходе альдегидов ~30%, что отвечало 3 ч проведения реакции, составила около 80 ч⁻¹, а в пятом цикле — 230 ч⁻¹. Это может свидетельствовать о том, что в первой реакции меньшее количество активных центров вовлечено в процесс гидроформилирования.

$$TOF = \frac{n(\text{альд.})}{n(\text{Rh})t}. \tag{1}$$

Данное значение TOF согласуется со значениями, характерными для большого количества аналогичных гетерогенных катализаторов, приводимыми в научной литературе, однако оно оказалось ниже, чем TOF_{init} (величина, рассчитанная для начальных моментов реакции) наилучших описанных на данный момент катализаторов, где показатель может достигать 3000 ч⁻¹ и более [4,17–19].

Отсутствие значительных изменений в ИК-спектрах свидетельствует об относительно стабильной структуре носителя (рис. 3). После каталитических реакций появляется новая полоса при 1718 см⁻¹, лежащая в области, характерной для колебания C=O в

Таблица 2

Характеристики материалов PAF-30-MDEA и PAF-30-MDEA-TPPTS (MDEA — метилдиэтаноламиновый фрагмент, TPPTS — трифенилфосфин-3,3',3''-трисульфоновой кислоты тринатриевая соль)

Образец	Площадь поверхности по Брунауэру–Эммету–Теллеру, м ² ·г ⁻¹	Массовая доля азота, %	Массовая доля серы, %
PAF-30-MDEA	80	1.1	Не обнаружено
PAF-30-MDEA-TPPTS	68	1.5	5.0

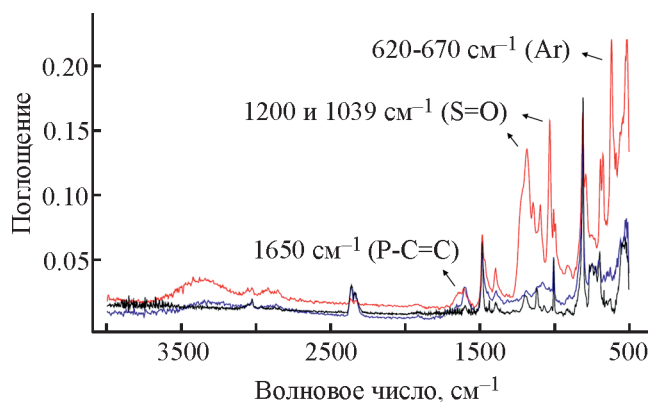


Рис. 2. ИК-спектры материалов PAF-30 (черная линия), PAF-30-MDEA (синяя линия) и PAF-30-MDEA-TPPTS (красная линия) (MDEA — метилдиэтаноламиновый фрагмент, TPPTS — трифенилфосфин-3,3',3''-трисульфоновой кислоты тринатриевая соль).

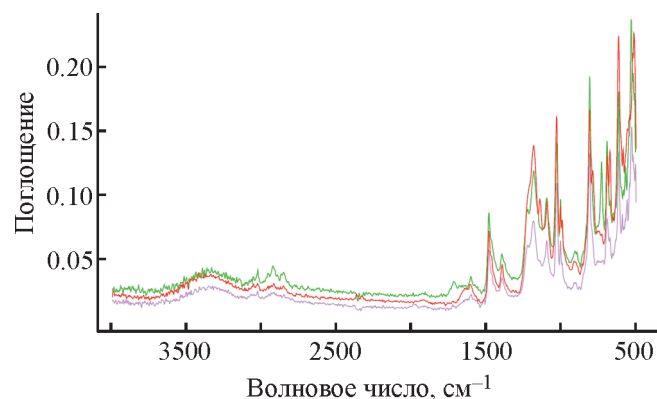


Рис. 3. ИК-спектры носителя PAF-30-MDEA-TPPTS (красная линия) и катализатора PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh до (фиолетовая линия) и после (зеленая линия) использования (MDEA — метилдиэтаноламиновый фрагмент, TPPTS — трифенилфосфин-3,3',3''-трисульфоновой кислоты тринатриевая соль).

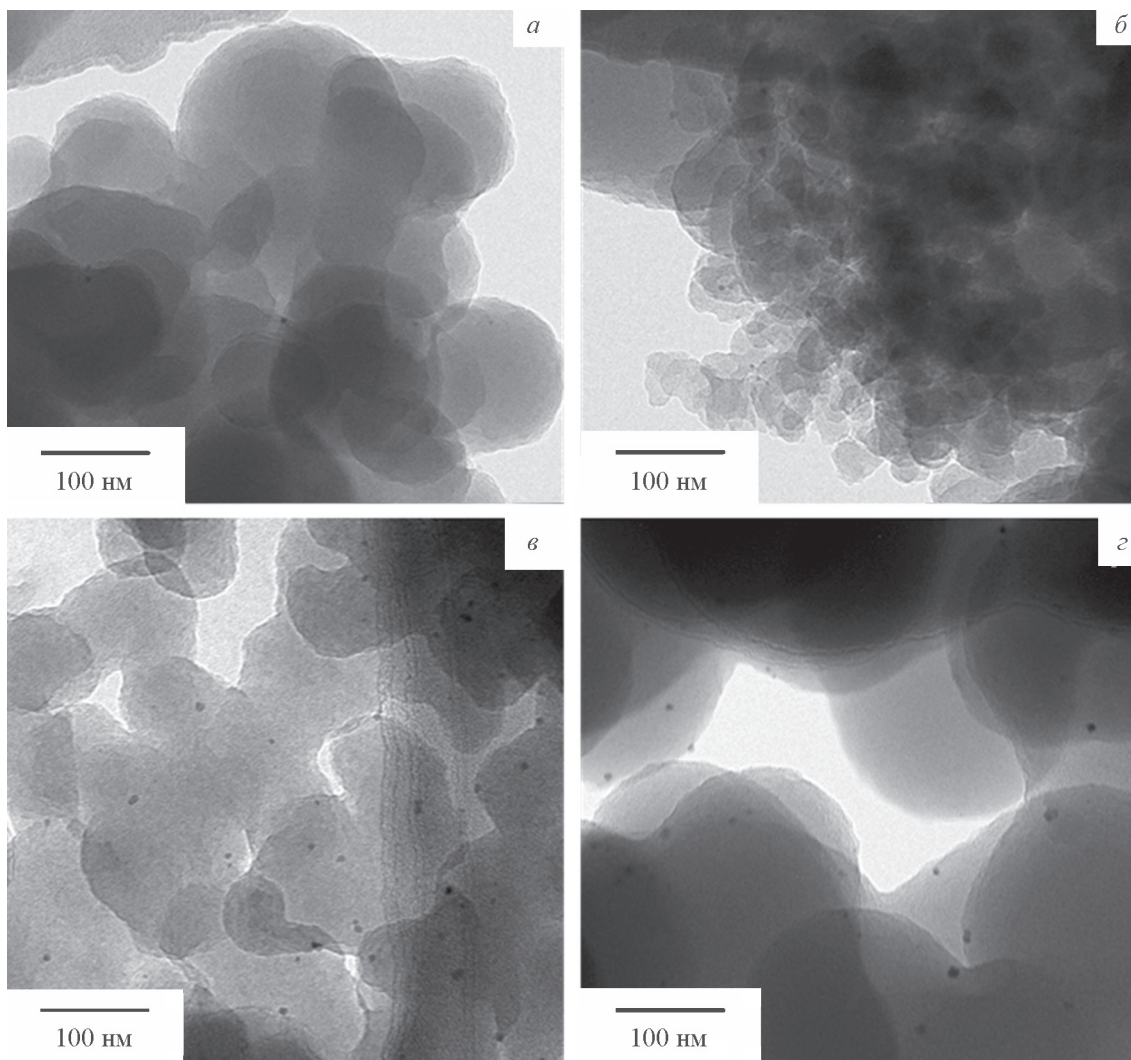


Рис. 4. Снимки просвечивающей электронной микроскопии PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh (MDEA — метилдиэтаноламиновый фрагмент, TPPTS — трифенилфосфин-3,3',3''-трисульфоновой кислоты тринатриевая соль).

а, б — до реакции гидроформилирования; в, г — после 5 повторных использований в реакции гидроформилирования.

альдегидах. Вероятно, на поверхности катализатора сорбируется некоторое количество альдегидов-продуктов. Также можно наблюдать новую полосу при 730 см^{-1} , соответствующую толуолу, который был использован в качестве растворителя в каталитических реакциях.

Методом просвечивающей электронной микроскопии исследована морфология катализатора PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh. На снимках видна неупорядоченная структура материала и отсутствие родиевых наночастиц (рис. 4). После проведения 5 последовательных реакций гидроформилирования наблюдается некоторая агрегация родия с образованием наночастиц размером от 5 до 10 нм. Элементное картирование показало равномерное распределение атомов азота, фосфора и родия в материале (рис. 5), что, вероятнее всего, свидетельствует о локализации лиганда TPPTS вблизи катионных групп носителя $[-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]$ и закреплении атомов родия в виде комплексов, связанных с атомами фосфора.

Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволяют установить (рис. 6), что в исходном образце катализатора атомы родия находятся в степени окисления +1, а после пяти использований в спектре наблюдаются сигналы, характерные как для атомов родия в степени окисления как +1, так и 0, с преобладанием +1. Это согласуется с регистрацией наночастиц на микрофотографиях.

С увеличением давления синтез-газа выход альдегидов последовательно возрастает, при этом региоселективность изменяется несущественно (рис. 7). С ростом температуры выход также увеличивается, однако региоселективность заметно снижается, что свидетельствует об увеличении интенсивности изо-

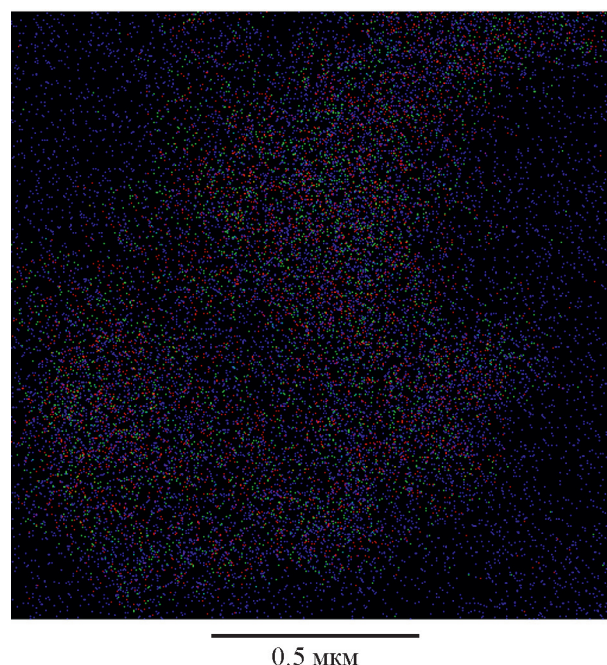


Рис. 5. Элементное картирование образца катализатора PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh (MDEA — метилдиэтаноламиновый фрагмент, TPPTS — трифенилфосфин-3,3',3''-трисульфоновой кислоты тринатриевая соль) (N — синий, P — красный, Rh — зеленый).

меризации положения двойной связи в субстрате (гексене-1) и гидроформилировании образующихся интернальных гексенов при повышенных температурах.

Также катализатор PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh был испытан в гидроформилировании в среде различных растворителей (рис. 8). В н-декане, который, так же как толуол, является неполярным углеводородным растворителем, наблюдался стабильный и сравнительно высокий выход альдегидов в двух по-

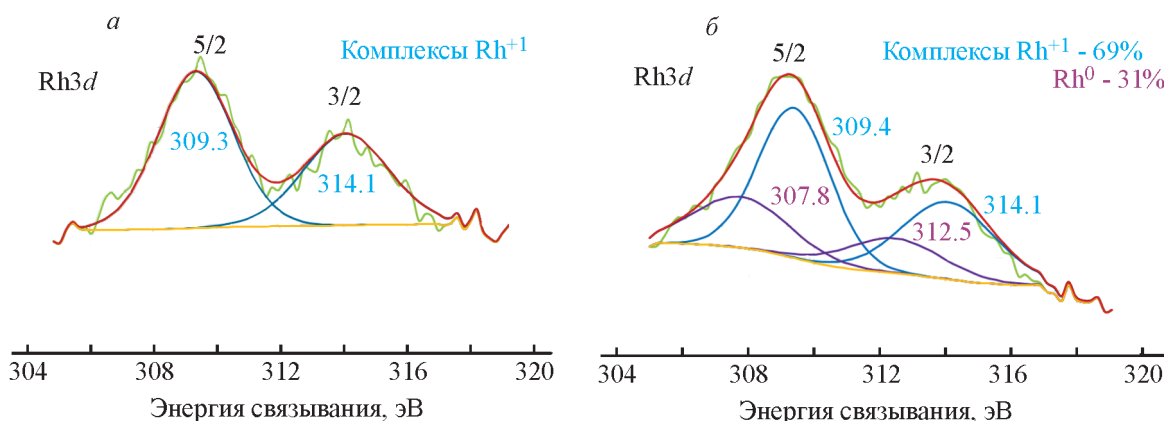


Рис. 6. Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии катализатора PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh (MDEA — метилдиэтаноламиновый фрагмент, TPPTS — трифенилфосфин-3,3',3''-трисульфоновой кислоты тринатриевая соль) до (а) и после (б) 5 использований в гидроформилировании гексена-1.

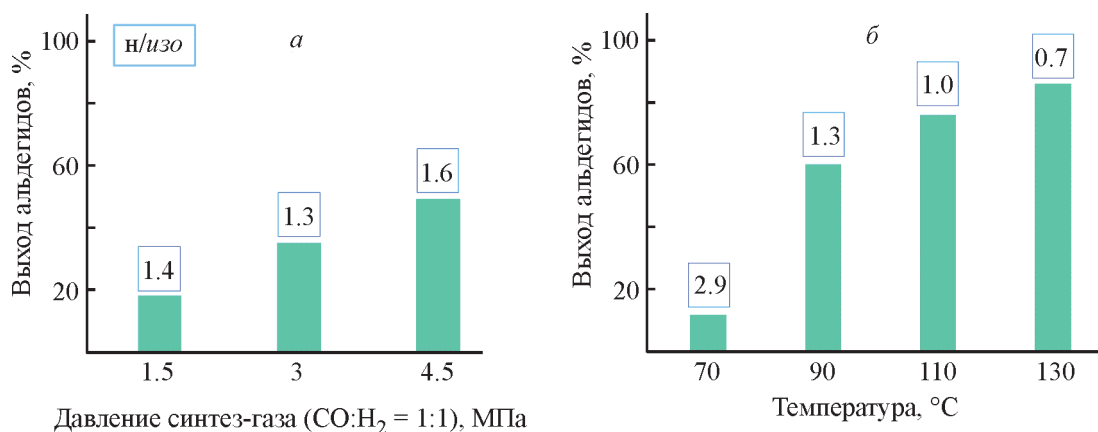


Рис. 7. Зависимость выхода альдегидов от давления синтез-газа (а) и температуры (б) на катализаторе PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh (MDEA — метилдиэтаноламиновый фрагмент, TPPTS — трифенилфосфин-3,3',3''-трисульфоновой кислоты тринатриевая соль).

Условия: катализатор 10 мг, гексен-1 0.3 мл, толуол 2.5 мл, 3 ч (а), 90 °С; (б) CO:H₂ (1:1 об./об.), 3 МПа.

следовательных циклах, региоселективность также практически не изменялась. В тетрагидрофуране выход несколько снижался от первого ко второму использованию катализатора, однако оставался на достаточно высоком уровне. Самый высокий выход альдегида был зафиксирован при проведении реакции в 1,2-дихлорэтане, но при повторном использовании катализатор оказался неактивен — по-видимому, произошло вымывание родиевого комплекса в раствор. Реакция в метаноле привела к формированию небольшого количества ацеталей при взаимодействии

метанола с альдегидами-продуктами, однако при повторном использовании активность катализатора в гидроформилировании также значительно упала. В диметилформамиде же активность катализатора в гидроформилировании оказалась изначально очень низкой и не увеличилась при втором использовании. В целом можно сделать вывод, что растворители с высокой полярностью не подходят для проведения реакции в присутствии изучаемого катализатора, тогда как в растворителях со средней (тетрагидрофуран) или низкой (н-декан, толуол) полярностями можно

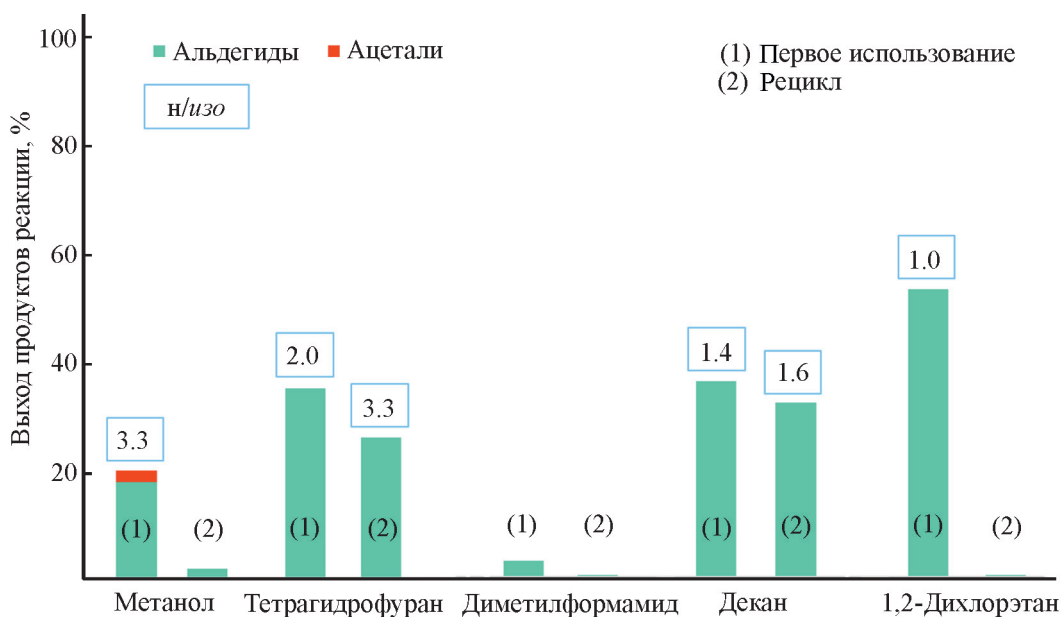


Рис. 8. Гидроформилирование гексена-1 с использованием катализатора PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh (MDEA — метилдиэтаноламиновый фрагмент, TPPTS — трифенилфосфин-3,3',3''-трисульфоновой кислоты тринатриевая соль). Условия: катализатор PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh 10 мг, гексен-1 0.3 мл, растворитель 2.5 мл, 90 °С, CO:H₂ (1:1 об./об.), 3 МПа, 3 ч.

Таблица 3

Гидроформилирование различных субстратов на катализаторе PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh (MDEA — метилдизтаноламиновый фрагмент, TPPTS — трифенилфосфин-3,3',3"-трисульфоновой кислоты тринатриевая соль)

Субстрат	Выход альдегидов, %	н/изо
Гексен-1	54	1.3
Октен-1	60	1.7
Аллиловый спирт	63	Не определяли
Стирол	88	0.9
Циклогексен	42	—

Примечание. Условия: катализатор 10 мг, субстрат 2.4 ммоль, растворитель 2.5 мл, 90°C, CO:H₂ (1:1 об./об.), 3 МПа, 3 ч.

«—» — единственный региоизомер, получаемый в реакции.

ожидать сравнительно устойчивой работы катализатора. Это может быть связано с достаточно высокой полярностью лиганда TPPTS, который в неполярных средах менее склонен к вымыванию.

Катализатор PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh оказался активен в гидроформилировании ряда ненасыщенных субстратов (табл. 3). Показана активность катализатора в гидроформилировании интернальных двойных связей (циклогексен), а также функционализированных субстратов (стирол и аллиловый спирт). Известно, что при гидроформилировании стирола, как правило, образуется больше разветвленного продукта, что объясняется электронными эффектами. Для катализатора PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh эта закономерность также соблюдается, хотя небольшая разница между количествами образующихся *н*- и *изо*-альдегида, возможно, предполагает воздействие объемного фосфинового лиганда на родиевый центр. В случае аллилового спирта интересно, что в реакционной смеси не осталось субстрата, а помимо гидроформилирования наблюдалась изомеризация аллилового спирта в пропаналь (выход около 30%).

Выводы

Гетерогенные катализаторы гидроформилирования, полученные путем иммобилизации родиевых анионных комплексов на полимерные ароматические каркасы, содержащие положительно заряженные функциональные фрагменты, оказались стабильными при многократном использовании в жидкофазном гидроформилировании гексена-1. Анализ свежеприготовленного и использованного катализатора PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh (MDEA — метилдизтаноламиновый фрагмент, TPPTS — трифенилфосфин-3,3',3"-трисульфоновой кислоты трина-

триевая соль) набором физико-химических методов анализа показал, что структура катализатора не претерпевает значительных изменений, однако наблюдается уменьшение содержания родия в образце после нескольких использований, а также частичная агрегация родия и его восстановление до наночастиц. Удельная активность катализатора составила 230 ч⁻¹, что характеризует его как достаточно активный, однако это значение меньше, чем у лучших известных в литературе аналогов. Показано, что с использованием катализатора PAF-30-MDEA-TPPTS-Rh могут быть успешно подвергнуты гидроформилированию функционализированные субстраты, такие как аллиловый спирт и стирол.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10044, <https://rscf.ru/project/22-79-10044/>

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Ван Ханлинь — выполнение синтеза катализаторов и проведение каталитических экспериментов по гидроформилированию; М. В. Ненашева — раз-

работка методик качественного и количественного анализа методом газожидкостной хроматографии; Л. А. Куликов — синтез носителя PAF-30 и модифицированных функциональными группами носителей; А. В. Акопян — интерпретация полученных экспериментальных данных; Д. Н. Горбунов — выполнение синтеза катализаторов, интерпретация данных физико-химического анализа катализаторов, интерпретация экспериментальных результатов.

Информация об авторах

Ван Ханлинь

ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-3275-7896>

Ненашева Мария Владимировна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0770-8277>

Куликов Леонид Андреевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7665-5404>

Акопян Аргам Виликович, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6386-0006>

Горбунов Дмитрий Николаевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1603-8957>

Список литературы

- [1] Franke R., Selent D., Börner A. Applied hydroformylation // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. N 11. P. 5675–5732. <https://doi.org/10.1021/cr3001803>
- [2] Горбунов Д. Н., Волков А. В., Кардашева Ю. С., Максимов А. Л., Караханов Э. А. Гидроформилирование в нефтехимии и органическом синтезе: реализация процесса и решение проблемы рециркуляции гомогенных катализаторов (обзор) // *Нефтехимия*. 2015. Т. 55. № 6. С. 443–459. <https://doi.org/10.7868/S0028242115060040> [Gorbunov D. N., Volkov A. V., Kardasheva Yu. S., Maksimov A. L., Karakhanov E. A. Hydroformylation in petroleum chemistry and organic synthesis: Implementation of the process and solving the problem of recycling homogeneous catalysts (Review) // *Petrol. Chem.* 2015. V. 55. N 8. P. 587–603. <https://doi.org/10.1134/S0965544115080046>].
- [3] 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. <https://doi.org/10.31857/S0028242121010019> [Zhuchkov D. P., Nenasheva M. V., Terenina M. V., Kardasheva Y. S., Gorbunov D. N., Karakhanov E. A. Polymeric heterogeneous catalysts in the hydroformylation of unsaturated compounds // *Petrol. Chem.* 2021. V. 61. N 1. P. 1–14. <https://doi.org/10.1134/S0965544121010011>].
- [4] 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. V. 8. N 10. P. 2630–2658. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.07.020>
- [5] Amsler J., Sarma B. B., Agostini G., Prieto G., Plessow P. N., Studt F. Prospects of heterogeneous hydroformylation with supported single atom catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. N 11. P. 5087–5096. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b12171>
- [6] Hanf S., Alvarado Rupflin L., Gläser R., Schunk S. Current state of the art of the solid Rh-based catalyzed hydroformylation of short-chain olefins // *Catalysts*. 2020. V. 10. N 5. ID 510. <https://doi.org/10.3390/catal10050510>
- [7] 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 1/porous organic polymer catalysts for olefin hydroformylation // *Angew. Chemie*. 2023. V. 135. N 30. ID e202304282. <https://doi.org/10.1002/ange.202304282>
- [8] Tian Y., Zhu G. Porous aromatic frameworks (PAFs) // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. N 16. P. 8934–8986. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00687>
- [9] Terenina M. V., Kardasheva Y. S., Kulikov L. A., Sinikova N. A., Karakhanov E. A. Rhodium-containing mesoporous aromatic frameworks as catalysts for hydroformylation of unsaturated compounds // *Petrol. Chem.* 2022. V. 62. N 11. P. 1321–1327. <https://doi.org/10.1134/S0965544122040089>
- [10] Варшавский Ю. С., Черкасова Т. Г. Простой способ получения ацетилацетонатокарбонила родия // *ЖНХ*. 1967. Т. 12. С. 1709–1711 [Varshavsky Y. S., Cherkasova T. G. A Simple method for preparing acetylacetonatodicarbonylrhodium (I) // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1967. V. 12. P. 1709–1711].
- [11] Акопян А. В., Есева Е. А., Лукашов М. А., Куликов Л. А. Молибденсодержащие катализаторы на основе пористых ароматических каркасов в качестве катализаторов окисления серосодержащих соединений // *Нефтехимия*. 2023. Т. 63. № 1. С. 20–31. <https://www.elibrary.ru/twrvsq> [Akopyan A. V., Eseva E. A., Lukashov M. O., Kulikov L. A. Molybdenum-containing catalysts based on porous aromatic frameworks as catalysts of oxidation of sulfur-containing compounds // *Petrol. Chem.* 2023. V. 63. N 3. P. 257–267. <https://doi.org/10.1134/S0965544123010103>].
- [12] Yoneda N., Nakagawa Y., Mimami T. Hydroformylation catalyzed by immobilized rhodium complex to polymer support // *Catal. Today*. 1997. V. 36. N 3. P. 357–364. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00223-4](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00223-4)
- [13] Sharma S. K., Parikh P. A., Jasra R. V. Hydroformylation of alkenes using heterogeneous

- catalyst prepared by intercalation of $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ complex in hydrotalcite // *J. Mol. Catal. A. Chem.* 2010. V. 316. N 1–2. P. 153–162.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.10.014>
- [14] 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 Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10. N 31. P. 26566–26575. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b02797>
- [15] Zhang J., Song X., Chen Z.-C., Du W., Chen Y.-C. Phosphine-catalysed intermolecular cyclopropanation reaction between benzyl bromides and activated alkenes // *New J. Chem.* 2022. V. 46. N 34. P. 16382–16386. <https://doi.org/10.1039/D2NJ03417D>
- [16] Nguyen V. C., Do V. H., Truong D. D., Pham T. T., Dinh P. K., Vu T. L., Garcia-Suarez E. J., Riisager A., Fehrmann R., Le M. T. The influence of triphenylphosphine trisulfonate (TPPTS) ligands on the catalytic activity of the supported ionic liquid-phase catalysts for the hydroformylation of ethylene // *Res. Chem. Intermed.* 2023. V. 49. N 6. P. 2383–2398. <https://doi.org/10.1007/s11164-023-05007-5>
- [17] 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 // *Nat. Commun.* 2023. V. 14. N 1. ID 2531. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-38181-6>
- [18] Ji G., Li C., Lin X., Wu X.-F., Yan L., Ding Y. Fabrication of the microenvironment and active structure of single-Rh-site catalysts for efficient hydroformylation of olefins // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2022. V. 10. N 47. P. 15467–15479. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c04674>
- [19] 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 // *J. Am. Chem. Soc.* 2023. V. 145. N 5. P. 2911–2929. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c11075>
-