

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РОДИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОАМИНОМЕТИЛИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

© Д. Н. Горбунов, М. В. Ненашева, М. В. Теренина, Н. А. Синикова, Ю. С. Кардашева

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 17 октября 2024 г.
После доработки 4 декабря 2024 г.
Принята к публикации 4 декабря 2024 г.

Синтезированы гетерогенные катализаторы гидроаминаметилирования на основе гибридного органо-неорганического материала, представляющего собой силикагель с привитыми полиаллиламиными группами. Носители получены путем модификации исходных материалов дифенилфосфином и 4-дифенилфосфинбензойной кислотой. Закрепление родиевых комплексов на поверхности модифицированных носителей осуществлено путем лигандного обмена. Активность катализаторов изучена на примере реакции гидроаминаметилирования октена-1 в присутствии диметиламина. Установлено влияние типа растворителя, температуры в диапазоне 80–180°C, общего давления и состава синтез-газа, мольного соотношения олефин:диметиламин на выход целевых продуктов реакции. Продемонстрирована возможность многократного использования синтезированных катализаторов в реакции гидроаминаметилирования линейных алкенов.

Ключевые слова: гидроаминаметилирование; гибридные органо-неорганические носители; силикагель с привитым полиаллиламином; модификация поверхности; комплексы родия; амины; синтез-газ

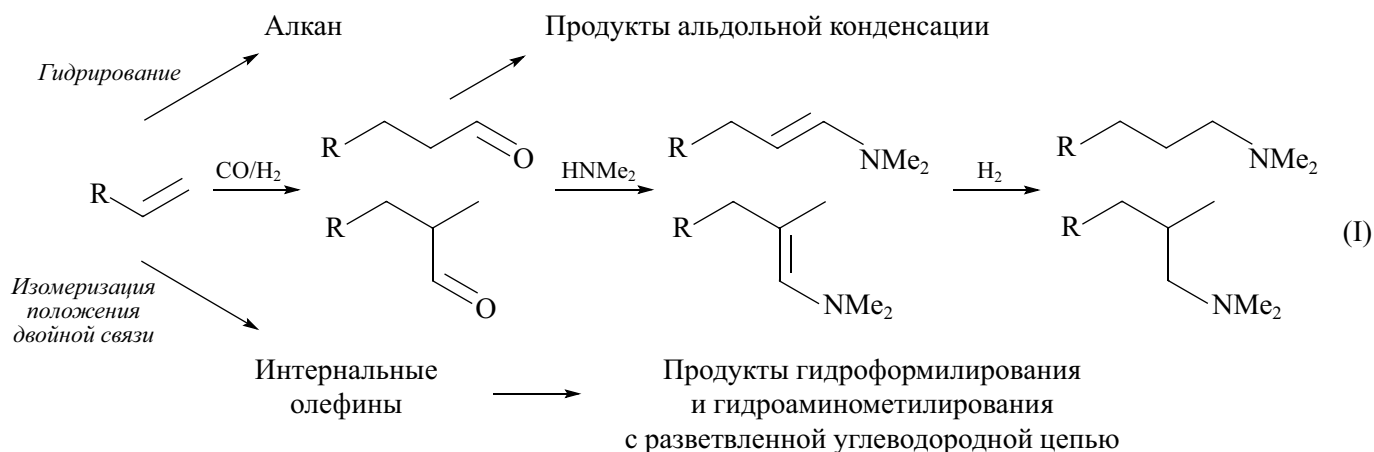
DOI: 10.31857/S0044461824070065; EDN: GLSRSX

Тандемные процессы на основе реакции гидроформилирования открывают путь к одностадийному получению продуктов сложного строения на основе олефинов, синтез-газа и сорреагента, выбираемого в зависимости от типа проводимой реакции. Так, в настоящее время активно исследуются реакции восстановительного гидроформилирования, гидроформилирования–ацетализации, гидроаминаметилирования, гидроформилирования–альдольной конденсации и ряда других тандемных реакций на основе гидроформилирования, поскольку они привлекательны с точки зрения высокой атомной эффективности и возможности проведения нескольких последовательных

реакций без стадий дополнительного разделения и очистки [1]. Наиболее высокой каталитической активностью в гидроформилировании характеризуются гомогенные комплексы родия [2]. При проведении процессов в условиях гомогенного катализа основная проблема заключается в отделении катализатора от продуктов реакции. Универсальное решение проблемы — разработка гетерогенных катализаторов как для гидроформилирования, так и для тандемных реакций на его основе. На настоящий момент описаны гетерогенные каталитические системы для гидроаминаметилирования, например, наночастицы рутения, нанесенные на TiO₂ [3], закрепленные ком-

плексы родия на фосфинсодержащем полимерном носителе [4], а также циклооктадиенильный комплекс родия $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, закрепленный в гидрофобном поверхностном слое модифицированного оксида кремния [5].

Данная работа посвящена синтезу и исследованию твердых родиевых катализаторов тандемной реакции гидроаминотетирования олефинов [схема (I)] — способа получения третичных аминов, соединений, имеющих высокую практическую значимость.



В настоящей работе для синтеза гетерогенных родиевых катализаторов в качестве предшественника фосфорсодержащего носителя предложено использовать гибридный материал ВР-1, представляющий собой один из коммерчески доступных мезопористых неструктурированных силикагелей с привитыми на поверхность полиаминными фрагментами. Высокая плотность и подвижность функциональных аминогрупп на поверхности материалов такого типа позволяет эффективно стабилизировать наночастицы и атомы металлов, выступающих в качестве предшественников активных центров катализатора [6, 7]. ВР-1, в частности, содержит привитые полиаллиламиноновые фрагменты.

Цель работы — синтез и исследование новых родиевых катализаторов гидроаминотетирования на основе модифицированного фосфиновыми фрагментами мезопористого неструктурированного силикагеля с привитыми на поверхность полиаллиламиновыми фрагментами.

Экспериментальная часть

Для использованных в работе реагентов, материалов и их структурных фрагментов введены следующие обозначения: ВР-1 — гибридный органико-неорганический материал для синтеза катализаторов; ВР-1-Br, ВР-1-PPH₂ и ВР-1-DPBA — материалы ВР-1, модифицированные введением брома, фрагментов дифенилфосфина и 4-дифенилбензойной кислоты.

В работе использованы ацетилацетон (для синтеза, кат. номер 8.00023, Sigma-Aldrich), диизокар-

бодиимид (для пептидного синтеза, 99%, кат. номер D125407, Sigma-Aldrich), дифенилфосфинхлорид (96%, кат. номер C39601, Sigma-Aldrich), 4-дифенилфосфинбензойная кислота (97%, кат. номер 401595, Sigma-Aldrich), литий гранулированный (97%, кат. номер 499811, Sigma-Aldrich), гексен-1 (98%, кат. номер 240761, Sigma-Aldrich), октен-1 (98%, кат. номер O4806, Sigma-Aldrich), децен-1 ($\geq 97.0\%$, кат. номер 30650, Sigma-Aldrich), $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ОАО «Аурат»), триэтиламин (для синтеза, кат. номер 8.08352, Sigma-Aldrich), 1,2-дибромэтан (98%, кат. номер D40752, Sigma-Aldrich), диметиламин (для синтеза, 40%-ный водный раствор, АО «Ленреактив»), толуол (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»), дихлорметан (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»), метанол (х.ч., ООО ТД «Химмед»), тетрагидрофуран (ч.д.а., ООО «Компонент-Реактив»), диметилформамид (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»), гидроксид натрия (х.ч., ООО «Экос-1»), аргон (газообразный высокой чистоты, марка 5.5, ООО «НИИ КМ») и синтез-газ $\text{CO}:\text{H}_2$ 1:1, об. (ООО «ПГС-Сервис»). Растворители диметилформамид, дихлорметан, толуол, тетрагидрофуран, этанол были подготовлены согласно стандартным методикам.* Дистиллированную воду получали путем очистки водопроводной воды с использованием аквадистиллятора ДЭ-25М (АО «ЛЮИП»). Материал

* Гордон А., Форд Р. Спутник химика / Пер. с англ. под ред. Е. Л. Розенберга и С. И. Коппель. М.: Мир, 1976. С. 438–443 [Gordon A., Ford R. The chemist's companion. New York; London; Sydney; Toronto: A Wiley-Intersci. Publ., Wiley and Sons, 1972].

BP-1 — мезопористый неупорядоченный силикагель с привитым на поверхность полиаллиламином, был синтезирован, охарактеризован [8, 9] и предоставлен E. Rosenberg, Department of Chemistry and Biochemistry, University of Montana, USA.

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили с использованием электронного прибора LAS-3000 (ISA-Riber), оснащенного фотоэлектронным анализатором с задерживающим потенциалом OPX-150. Для возбуждения фотоэлектронов использовано 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 C1s с энергией связи 285 эВ. Анализ методом твердотельной спектроскопии ядерного магнитного резонанса (CPMAS, твердотельный ЯМР) на ядрах 1H , ^{13}C и ^{31}P проводили на приборе Varian NMR Systems (Bruker) при рабочей частоте 125 МГц в импульсном режиме с частотой вращения 10 кГц. Количественное определение родия в образцах было выполнено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП) с помощью прибора IRIS Interpid II XPL (Thermo Electron Corp.) с радиальным и аксиальным наблюдением при длинах волн 343.49 нм. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Agilent-8453 (Agilent), рабочий диапазон 190–100 нм. Управление спектрофотометром, сбор данных и простейшую математическую обработку данных проводили с помощью программы UV-Visible Chem. Station Rev. A.10.01. Анализ реакционных смесей методом газожидкостной хроматографии проводили на хроматографе Хромос GX-1000 (ООО «Хромос-Инжиниринг») с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой 50 м, заполненной фазой DB-5, при программировании температуры от 60 до 230°C со скоростью нагрева 30 град·мин⁻¹, газ-носитель — гелий.

Синтез ацетилацетонатодикарбонила родия (I) $Rh(acac)(CO)_2$ проводили согласно [10]. Комплекс получен в виде кристаллов с характерным красно-зеленым дихроизмом; в ИК-спектре комплекса присутствуют интенсивные полосы поглощения 2085, 1987 см⁻¹.

Синтез модифицированного носителя BP-1-PPh₂ проводили в круглодонной колбе, снабженной магнитной мешалкой и обратным холодильником, в которую помещали материал BP-1 (1 г), 1,2-дибромэтан (6 мл), триэтиламин (5 мл) и толуол (7 мл). Полученную реакционную массу перемешивали в течение 6 ч при кипячении, затем дважды промывали

этанолом (по 2.0 мл) и дихлорметаном (по 2.0 мл). Полученный порошок серого цвета сушили в вакууме. Выход модифицированного носителя BP-1-Br составил 800 мг. Содержание брома, по данным АЭС ИСП, составило 7.5 мас%. Дальнейшую модификацию поверхности BP-1-Br проводили в токе аргона. К суспензии 0.25 г лития в 12.5 мл свежеперегнанного тетрагидрофурана по каплям добавляли раствор 1.25 мл дифенилхлорфосфина в 5 мл тетрагидрофурана с такой скоростью, чтобы раствор равномерно кипел. По окончании экзотермической реакции холодный раствор фильтровали от лития в токе аргона и в течение 40 мин добавляли по каплям к суспензии 1.5 г BP-1-Br в 25 мл абсолютированного толуола. Перемешивали при кипячении 3 ч. Осадок помещали на фильтр, дважды промывали этанолом (по 2.0 мл), тетрагидрофураном (по 2.0 мл) и дихлорметаном (по 2.0 мл). Содержание фосфора составило 1.88 мас% по данным АЭС ИСП.

Синтез катализатора BP-1-PPh₂-Rh проводили в инертной атмосфере. В круглодонную колбу, снабженную якорем магнитной мешалки, помещали BP-1-PPh₂ (1.0 г), комплекс $Rh(acac)(CO)_2$ (0.3 г) и дихлорметана (4 мл). Содержимое колбы перемешивали 12 ч, затем трижды промывали дихлорметаном (по 2 мл) и полученный порошок сушили в вакууме. Выход катализатора BP-1-PPh₂-Rh составил 0.85 г. Согласно данным атомно-эмиссионной спектроскопии, содержание родия и фосфора составило 0.61 и 0.15% по массе соответственно. В спектре ЯМР 1H твердого тела присутствовали сигналы при 7.1–9.6 (—CH₂—), 12.6 м. д. (C₆H₅—); ЯМР ^{13}C : 35 (—CH₂—), 110–155 м. д. (C₆H₅—); ЯМР ^{31}P : 4.0 м. д. (Rh—P—).

Для приготовления насыщенного раствора диметиламина в диметилформамиде в трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой и газоотводной трубкой, помещали твердый NaOH и прикапывали 40%-ный водный раствор диметиламина. Выделяющийся газообразный диметиламин пропускали в охлаждаемый льдом сосуд с диметилформамидом. Пропускание продолжали до прекращения прироста объема жидкости в приемнике. Массовую долю накопленного диметиламина в растворе определяли по изменению массы приемника и контролировали с использованием газожидкостной хроматографии. В итоге получен раствор, содержащий 49 мас% диметиламина.

Реакцию гидроаминометилирования проводили в стальном автоклаве емкостью 50 мл, снабженном магнитной мешалкой и устройством для термостатирования, в диапазоне температур 80–180°C. В типичной реакции в автоклав загружали 30 мг катали-

затора, 7.6 ммоль ненасыщенного субстрата, 1.0 мл толуола и 1.0 мл 49%-ного раствора диметиламина в диметилформамиде. В автоклав подавали аргон для вытеснения воздуха и создания инертной атмосферы, затем компримировали в автоклав синтез-газ и водород до требуемого давления и нагревали автоклав до заданной температуры. Реакцию вели при постоянном перемешивании в течение 5 ч. Анализ продуктов проводили методом газожидкостной хроматографии с применением *n*-додекана в качестве внутреннего стандарта. Полученный катализатор отделяли от реакционной смеси центрифугированием, промывали дихлорметаном, полученный порошок высушивали в вакууме и повторно использовали в реакции.

Обсуждение результатов

Катализатор BP-1-DPBA-Rh был синтезирован согласно методике, описанной в [11]. Схема (II) описывает последовательность синтеза катализатора BP-1-PPh₂-Rh.

Первую стадию — алкилирование аминогрупп 1,2-дибромэтаном — проводили в толуоле и триэтиламине с использованием избытка реагента с целью подавления побочной реакции вторичного алкилирования аминогрупп фрагментами BP-1-(CH₂)₂-Br. В спектре ЯМР ¹H (рис. 1, а) BP-1-PPh₂ сигнал в

области 13.0 м. д. соответствует ароматическим протонам дифенилфосфиновых фрагментов, а сигналы в области 6.8 м. д. — алифатическим протонам, входящих в состав —CH₂— подложки BP-1-PPh₂.

В спектре ЯМР ¹³C (рис. 1, б) сигналы при 138.0 м. д. соответствуют ароматическим атомам углерода, входящим в состав трифенилфосфиновых групп. Сигналы в области 30–40 м. д. соответствуют алифатическим атомам углерода. Сигнал с химическим сдвигом при 1.6 м. д. обусловлен наличием метилсиланов, используемых в синтезе BP-1. В ЯМР ³¹P спектре (рис. 1, в) сигнал в области –5 м. д. свидетельствует о наличии трехвалентных атомов фосфора в образце BP-1-PPh₂, а сигнал более низкой интенсивности в районе 29 м. д. — о присутствии атомов P(V). Катализатор BP-1-PPh₂-Rh был получен при обработке фосфинированного материала BP-1-PPh₂ раствором Rh(acac)(CO)₂ в дихлорметане.

Содержание родия и фосфора, по данным элементного анализа, составило 0.61 и 0.15 мас% соответственно, что близко к мольному отношению P:Rh = 1. Строение катализатора BP-1-PPh₂-Rh определялось с использованием методов твердотельной спектроскопии ЯМР и РФЭС. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C образцов BP-1-PPh₂ и BP-1-PPh₂-Rh существенных различий не имеют, тогда как в спектре ³¹P катализатора BP-1-PPh₂-Rh появляется сигнал при δ 48.5 м. д.,

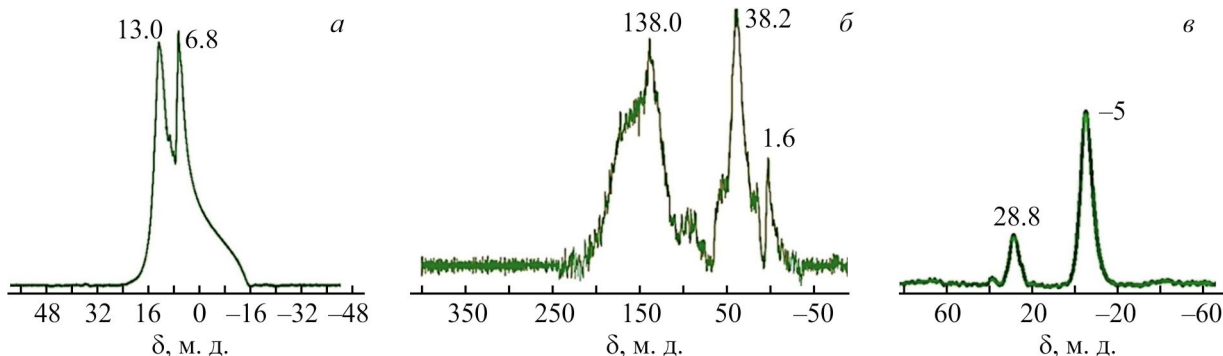
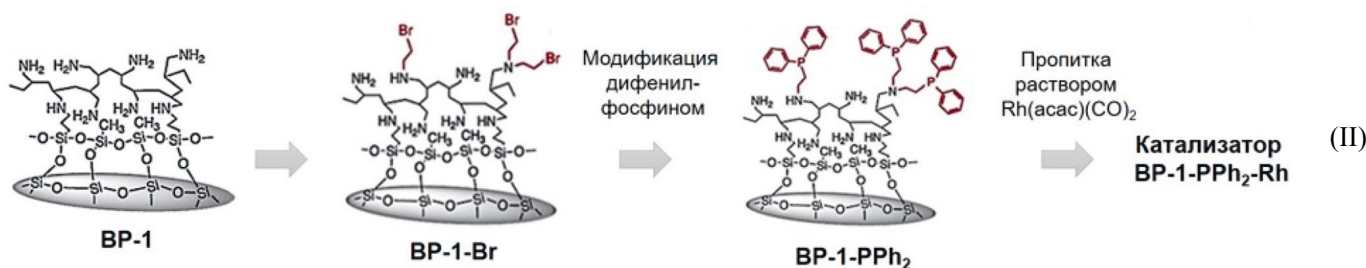


Рис. 1. Спектры твердотельного ЯМР ¹H (а), ¹³C (б) и ³¹P (в) образца BP-1-PPh₂ — гибридного материала на основе силикагеля с привитым полиаллиламином, модифицированного дифенилфосфиновыми фрагментами.

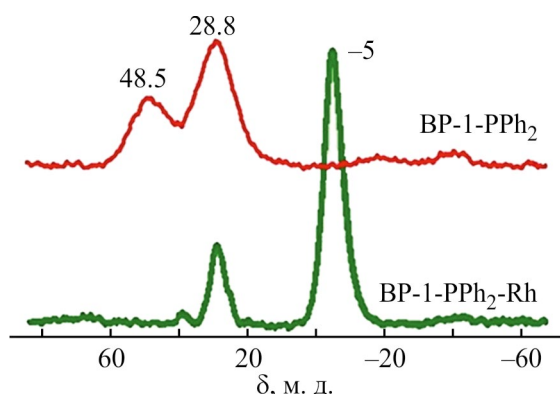


Рис. 2. Спектры твердотельного ЯМР ^{31}P образцов BP-1-PPh₂ — гибридного материала на основе силикагеля с привитым полиаллиламином, модифицированного дифенилфосфиновыми фрагментами, и катализатора, полученного на его основе пропиткой из раствора Rh(acac)(CO)₂, — BP-1-PPh₂-Rh.

соответствующий атомам фосфора, связанным с родием, и свидетельствующий об образовании металлокомплекса; сигнал при -5.0 м. д., соответствующий некоординированным атомам P(III), в спектре отсутствует (рис. 2).

Данные РФЭС свидетельствуют о том, что родий в составе катализатора BP-1-PPh₂-Rh в основном находится в одной степени окисления; значение энергии связи 308.4 для Rh_{3d}^{5/2} находится в области, характерной для комплексов родия +1 с фосфиновыми лигандами (рис. 3) [12–14].

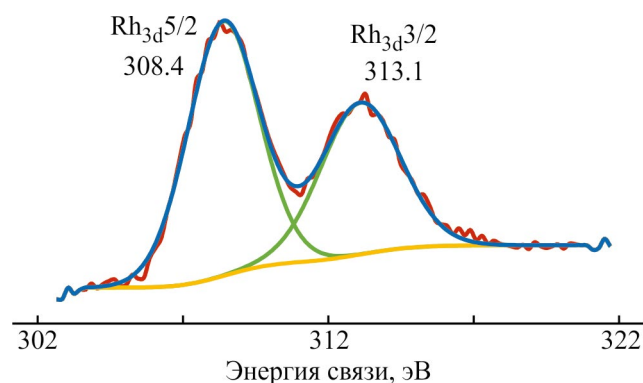


Рис. 3. Фрагмент рентгеновского фотоэлектронного спектра образца катализатора BP-1-PPh₂-Rh, синтезированного из гибридного материала на основе силикагеля с привитым полиаллиламином, модифицированного дифенилфосфиновыми фрагментами пропиткой из раствора Rh(acac)(CO)₂.

Таким образом, установлено, что гетерогенный катализатор BP-1-PPh₂-Rh, как и катализатор BP-1-DPBA-Rh, содержит ковалентно закрепленные на поверхности фосфиновые фрагменты, входящие в лигандное окружение Rh(I).

Активность синтезированных гетерогенных катализаторов BP-1-PPh₂-Rh и BP-1-DPBA-Rh в реакции тандемного гидроаминотетирования была изучена на примере модельного субстрата октена-1 с использованием раствора диметиламина в диметилформамиде. Оптимальным интервалом температур

Таблица 1

Гидроаминотетирование октена-1 в среде диметиламин–диметилформамид при различных температурах на катализаторах, полученных на основе материала BP-1 — силикагеля с привитым полиаллиламином, модифицированных дифенилфосфиновыми фрагментами (BP-1-PPh₂-Rh) и 4-дифенилфосфиновой кислотой (BP-1-DPBA-Rh)

Катализатор	Температура, °С	Конверсия октена-1, %	Выход, %					2-гептил-2-ундеценаль
			интернальные октены	изо-альдегиды C ₉	изо-амины	н-амин	енамин	
BP-1-PPh ₂ -Rh	80	36	7	1	15	12	1	0
	120	92	12	22	20	22	16	0
	150	95	17	13	31	25	5	4
	180	95	44	0	15	21	0	15
BP-1-DPBA-Rh	80	37	2	3	17	13	2	0
	120	92	11	22	21	21	17	0
	150	97	16	12	30	32	2	5
	180	94	31	0	18	34	0	11

Примечание. Условия реакции: октен-1 7.6 ммоль, субстрат: родий 2000, субстрат: амин 1:1, диметилформамид 1.5 мл, p CO = 2.0 МПа, p H₂ = 2.0 МПа, время реакции 5 ч.

для проведения реакции является 120–150°C, при более низкой температуре замедляется стадия гидроформилирования, а при более высокой заметно увеличивается доля побочных продуктов (табл. 1).

С ростом концентрации диметиламина (табл. 2) не происходит существенных изменений в составе продуктов, в то время как увеличение парциального давления водорода положительно сказывается на протекании заключительной стадии tandemного процесса — гидрировании енаминов в амины.

При добавлении в реакционную среду соразвителя — толуола наблюдается увеличение выхода аминов (табл. 3).

Изучение зависимости состава реакционной смеси от времени при гидроаминотилировании октена-1 на катализаторе ВР-1-PPH₂-Rh показало, что уже через 1.5 ч после начала реакции исходного алкена в смеси практически не остается, выход нормального амина достигает своего максимального значения, и дальнейшее накопление аминов происходит за счет аминотилирования *изо*-нониловых альдегидов (рис. 4). В ходе данных экспериментов в смеси не

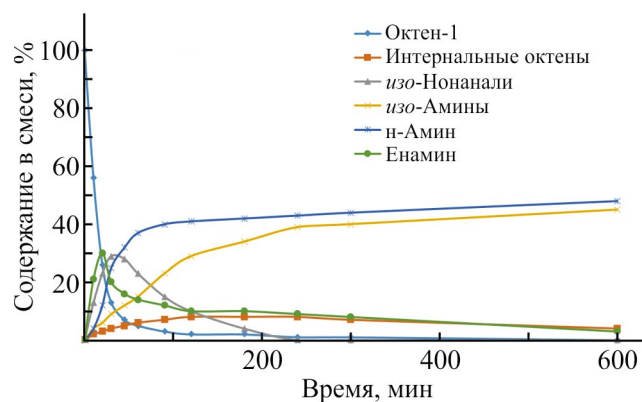


Рис. 4. Зависимость накопления продуктов реакции гидроаминотилирования октена-1 на катализаторе ВР-1-PPH₂-Rh, полученном на основе материала ВР-1 — силикагеля с привитым полиаллиламином, модифицированным дифенилфосфиновыми фрагментами, от времени.

Условия реакции: октен-1 7.6 ммоль, субстрат:родий 2000, субстрат:амин 1:1, диметилформамид 0.5 мл, толуол 1 мл, $p_{CO} = 2.0$ МПа, $p_{H_2} = 2.0$ МПа, $T = 120^\circ\text{C}$.

Таблица 2

Гидроаминотилирование октена-1 в среде диметиламин–диметилформамид при различных давлениях и соотношениях субстрат:амин на катализаторе ВР-1-PPH₂-Rh, полученном на основе материала ВР-1 — силикагеля с привитым полиаллиламином, модифицированного дифенилфосфиновыми фрагментами

Субстрат:амин	Давление, МПа (CO:H ₂)	Конверсия октена-1, %	Выход, %				
			интернальные алкены	<i>изо</i> -альдегиды C ₉	нонаналь	амины	енамин
1:1	4.0 (1:1)	92	12	22	0	42	16
	6.0 (1:2)	92	11	19	6	56	0
1:2	4.0 (1:1)	96	11	25	2	40	18
	6.0 (1:2)	94	9	30	3	52	0

Примечание. Условия реакции: октен-1 7.6 ммоль, субстрат:родий 2000, субстрат:амин 1:1, диметилформамид 1.5 мл, $T = 120^\circ\text{C}$, время реакции 5 ч.

Таблица 3

Гидроаминотилирование октена-1 в среде диметиламин–диметилформамид–толуол на катализаторах, полученных на основе материала ВР-1 — силикагеля с привитым полиаллиламином, модифицированных дифенилфосфиновыми фрагментами (ВР-1-PPH₂-Rh) и 4-дифенилфосфиновой кислотой (ВР-1-DPBA-Rh)

Катализатор	Конверсия октена-1, %	Выход, %				<i>н/изо</i>
		интернальные октены	<i>изо</i> -альдегиды C ₉	амины	енамин	
ВР-1-PPH ₂ -Rh	99	7	0	84	8	1.2
ВР-1-DPBA-Rh	96	4	8	76	8	1.5

Примечание. Условия реакции: октен-1 7.6 ммоль, субстрат:родий 2000, субстрат:амин 1:1, диметилформамид 0.5 мл, толуол 1 мл, $p_{CO} = 2.0$ МПа, $p_{H_2} = 2.0$ МПа, $T = 120^\circ\text{C}$, время реакции 5 ч.

зафиксировано наличия нонаналя, который, по-видимому, быстро, не накапливаясь, вступает в реакцию аминометилирования, в то время как с *изо*-альдегидами этот процесс происходит значительно медленнее. Вероятно, это связано со стерическими затруднениями в случае разветвленных альдегидов. При увеличении продолжительности реакции до 10 ч выход аминов становится практически количественным.

Одной из важнейших характеристик гетерогенного катализатора является его устойчивость в условиях реакции и возможность многократного ис-

пользования без дополнительной регенерации. Для оценки стабильности катализаторы ВР-1-PPh₂-Rh и ВР-1-DPBA-Rh были испытаны в четырех последовательных процессах гидроаминаметилирования (табл. 4). Оба катализатора оказались активны при многократном использовании, однако выходы целевых аминов постепенно снижались. Вероятно, это связано с вымыванием родия в органическую фазу — согласно данным элементного анализа, растворы, полученные после четвертого цикла, содержали 0.1 и 0.15% Rh по массе для ВР-1-PPh₂-Rh и ВР-1-DPBA-Rh соответственно.

Таблица 4

Гидроаминаметилирование октена-1 в среде диметиламин–диметилформамид–толуол на катализаторах, полученных на основе материала ВР-1 — силикагеля с привитым полиаллиламином, модифицированных дифенилфосфиновыми фрагментами (ВР-1-PPh₂-Rh) и 4-дифенилфосфиновой кислотой (ВР-1-DPBA-Rh)

Рецикл	Катализатор	Конверсия октена-1, %	Выход, %				н/изо
			интернальные октены	<i>изо</i> -альдегиды C ₉	амины	енамин	
1	ВР-1-PPh ₂ -Rh	99	7	0	84	8	1.2
2		98	15	14	64	5	1.8
3		99	37	17	43	2	2.0
4		96	42	15	37	2	2.1
1	ВР-1-DPBA-Rh	96	4	8	76	8	1.5
2		97	5	12	74	6	1.9
3		97	2	18	71	6	2.2
4		92	15	14	54	9	2.6

Примечание. Условия реакции: октен-1 7.6 ммоль, субстрат:родий 2000, субстрат:амин 1:1, диметилформамид 0.5 мл, толуол 1 мл, $p_{CO} = 2.0$ МПа, $p_{H_2} = 2.0$ МПа, $T = 120^\circ\text{C}$, время реакции 5 ч.

Таблица 5

Гидроаминаметилирование различных субстратов в среде диметиламин–диметилформамид–толуол на катализаторах, полученных на основе материала ВР-1 — силикагеля с привитым полиаллиламином, модифицированного дифенилфосфиновыми фрагментами (ВР-1-PPh₂-Rh) и 4-дифенилфосфиновой кислотой (ВР-1-DPBA-Rh)

Субстрат	Катализатор	Конверсия октена-1, %	Выход, %			н/изо
			интернальные октены	амины	енамины	
Гексен-1	ВР-1-PPh ₂ -Rh	98	15	83	0	1.7
	ВР-1-DPBA-Rh	97	25	72	0	1.8
Октен-1	ВР-1-PPh ₂ -Rh	99	7	84	8	1.2
	ВР-1-DPBA-Rh	96	4	76	8	1.5
Децен-1	ВР-1-PPh ₂ -Rh	96	6	86	4	1.4
	ВР-1-DPBA-Rh	99	4	89	6	1.9

Примечание. Условия реакции: алкен 7.6 ммоль, субстрат:родий 2000, субстрат:амин 1:1, диметилформамид 0.5 мл, толуол 1 мл, $p_{CO} = 2.0$ МПа, $p_{H_2} = 2.0$ МПа, $T = 120^\circ\text{C}$, время реакции 5 ч.

Также была изучена активность обоих гетерогенных катализаторов в tandemном гидроаминотилировании ряда терминальных алкенов C₆–C₁₀ (табл. 5). Оба катализатора были активны в гидроаминотилировании всех испытанных субстратов с выходами целевых аминов 72–89%.

Выводы

На примере использования материала ВР-1 — мезопористого неупорядоченного силикагеля, поверхность которого модифицирована полиаллиламином, представителя класса коммерчески доступных силикагелей с привитыми полиаминовыми фрагментами — продемонстрирована возможность получения гетерогенных родийсодержащих катализаторов гидроаминотилирования. Катализаторы ВР-1-PPH₂-Rh и ВР-1-DPBA-Rh, полученные на основе материала ВР-1, модифицированного дифенилфосфиновыми фрагментами и 4-дифенилфосфиновой кислотой соответственно, обладают достаточно высокой активностью в целевой реакции. Данные катализаторы могут быть легко отделены от продуктов реакции и использованы повторно без дополнительной регенерации. Тем не менее активность катализаторов постепенно снижается за счет вымывания металла, в связи с чем дальнейшие исследования, направленные на разработку катализаторов такого типа, должны быть сконцентрированы на создании более стабильного лигандного окружения родия на поверхности гибридной подложки.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания № 121031300092-6 «Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья».

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Д. Н. Горбунов — выполнение синтеза катализаторов, интерпретация данных каталитических экспериментов; М. В. Ненашева — интерпретация данных физико-химического анализа катализаторов; М. В. Теренина — выполнение синтеза катализаторов и проведение каталитических экспериментов по гидроформилированию; Н. А. Синикова — проведение

модификации носителей; Ю. С. Кардашева — выполнение синтеза катализаторов, интерпретация данных каталитических экспериментов.

Информация об авторах

Горбунов Дмитрий Николаевич, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1603-8957>
Ненашева Мария Владимировна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0770-8277>
Теренина Мария Владимировна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4336-9786>
Синикова Наталья Александровна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7196-0082>
Кардашева Юлия Сергеевна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6580-1082>

Список литературы

- [1] Petricci E., Cini E. Domino reactions triggered by hydroformylation. / Hydroformylation for organic synthesis / Eds M. Taddei, A. Mann. Berlin; Heidelberg: Springer, 2013. P. 117–149. https://doi.org/10.1007/128_2013_463
- [2] Franke R., Selent D., Börner A. Applied hydroformylation // Chem. Rev. 2012. V. 112. N 11. P. 5675–5732. <https://doi.org/10.1021/cr3001803>
- [3] An J., Gao Z., Wang Y., Zhang Z., Zhang J., Li L., Tang B., Wang F. Heterogeneous Ru/TiO₂ for hydroaminomethylation of olefins: Multicomponent synthesis of amines // Green Chem. 2021. V. 23. N 7. P. 2722–2728. <https://doi.org/10.1039/D1GC00113B>
- [4] Zhao K., Wang H., Wang X., Cui X., Shi F. A biphosphine copolymer encapsulated single-site Rh catalyst for heterogeneous regioselective hydroaminomethylation of alkenes // Chem. Commun. 2022. V. 58. N 58. P. 8093–8096. <https://doi.org/10.1039/D2CC02469A>
- [5] Nairoukh Z., Blum J. Regioselective hydroaminomethylation of vinylarenes by a sol-gel immobilized rhodium catalyst // J. Org. Chem. 2014. V. 79. N 6. P. 2397–2403. <https://doi.org/10.1021/jo402632s>
- [6] 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 // Appl. Catal. A: General. 2021. V. 623. P. 118266. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118266>
- [7] 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 // Appl. Organomet. Chem. 2011. V. 25. N 4. P. 245–254. <https://doi.org/10.1002/aoc.1749>

- [8] *Rosenberg E.* Silica polyamine composites: Advanced materials for metal ion recovery and remediation / Macromolecules containing metal and metal-like elements / Eds A. S. Abd-El-Aziz, C. E. Carraher, C. U. Pittman, M. Zeldin. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2005. P. 51–78.
<https://doi.org/10.1002/0471712566.ch4>
- [9] *Allen J. J., Rosenberg E., Johnston E., Hart C.* Sol-gel synthesis and characterization of silica polyamine composites: Applications to metal ion capture // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. N 3. P. 1573–1584.
<https://doi.org/10.1021/am201761m>
- [10] *Варшавский Ю. С., Черкасова Т. Г.* Простой способ получения ацетилацетонатодикарбонила родия // ЖНХ. 1967. Т. 1. С. 1709–1711.
- [11] *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>
- [12] *Carvalho M., Wieserman L. F., Hercules D. M.* Spectroscopic characterization of wilkinson's catalyst using X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA) // Appl. Spectrosc. 1982. V. 36. N 3. P. 290–296.
<https://doi.org/10.1366/0003702824638476>
- [13] *Standfest-Hauser C. M., Lummerstorfer T., Schmid R., Hoffmann H., Kirchner K., Puchberger M., Trzeciak A. M., Mieczynska E., Tylus W., Ziolkowski J. J.* Rhodium phosphine complexes immobilized on silica as active catalysts for 1-hexene hydroformylation and arene hydrogenation // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2004. V. 210. N 1–2. P. 179–187.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.09.012>
- [14] *Gassman P. G., Macomber D. W., Willging S. M.* Isolation and characterization of reactive intermediates and active catalysts in homogeneous catalysis // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. N 8. P. 2380–2388.
<https://doi.org/10.1021/ja00294a031>
-