

## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА В КАЧЕСТВЕ ЛИГАНДА В РОДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМОМ ТАНДЕМНОМ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИИ–ГИДРИРОВАНИИ ОЛЕФИНОВ

© 2023 г. Д. Н. Горбунов<sup>1,\*</sup>, М. В. Ненашева<sup>1</sup>, Е. А. Кувандыкова<sup>1</sup>,  
С. В. Кардашев<sup>1</sup>, Э. А. Караханов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, 119991 Россия  
\*E-mail: gorbunovdn@petrol.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 10 марта 2023 г.

После доработки 27 апреля 2023 г.

Принята к публикации 12 мая 2023

Разработаны три родиевые каталитические системы на основе полиэтиленimina (ПЭИ, PEI), активные в тандемном гидроформилировании–гидрировании непредельных субстратов: гомогенная система с дистилляционным отделением продукта; двухфазная система с распределением продукта и катализатора в неполярную и полярную фазы соответственно; твердый катализатор, полученный из ПЭИ и (3-хлорпропил)триэтоксисилана, отделяемый от смеси продуктов центрифугированием. Для всех систем показана возможность многократного использования в гидроформилировании–гидрировании с частичным сохранением активности в обеих стадиях тандемного процесса. Установлена важная роль метилирования ПЭИ (или его NH- и NH<sub>2</sub>-фрагментов в твердом материале) для обеспечения активности систем в гидроформилировании.

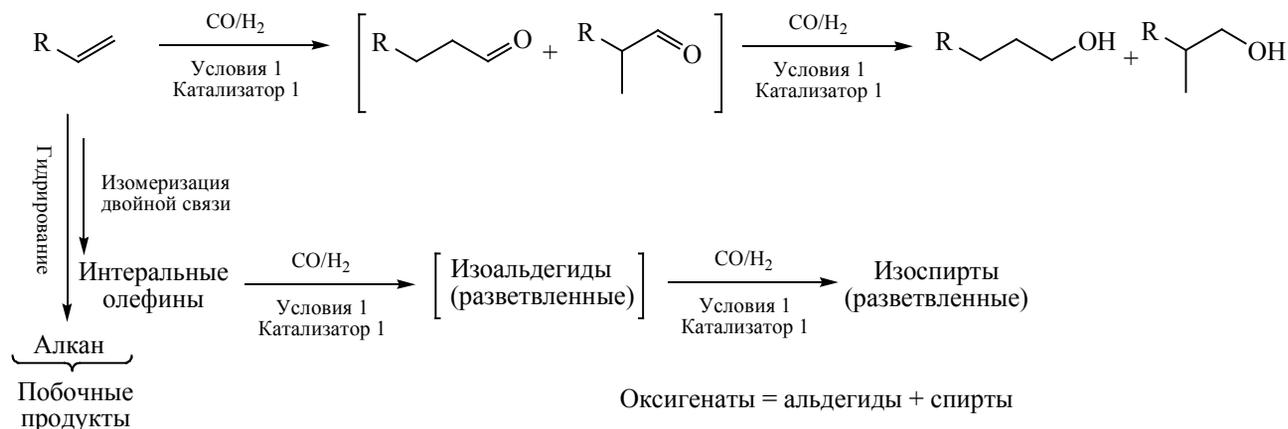
**Ключевые слова:** гидроформилирование, тандемные реакции, восстановительное гидроформилирование, олефины, спирты, синтез-газ, комплексы родия, полиэтиленimin, отделение и рециркуляция катализатора

**DOI:** 10.31857/S0028242123030103, **EDN:** JCIADO

Тандемная реакция гидроформилирования–гидрирования (восстановительное гидроформилирование, или гидрогидроксиметилирование) – каталитический процесс, позволяющий получать первичные спирты из олефинов. В случае, когда образующиеся в реакции гидроформилирования интермедиаты – альдегиды – гидрируются до спиртов без изменения условий реакции и замены катализатора, реализуется авто-тандемный «one-pot»-процесс (схема 1).

В промышленности реализован процесс получения высших первичных спиртов из олефинов на кобальт-фосфиновом катализаторе [1], однако комплексы родия, наиболее активного металла в гидроформилировании, на данный момент не применяются в одностадийном синтезе спиртов. В то же

время, известен ряд родиевых каталитических систем, активных не только в гидроформилировании, но и в гидрировании альдегидов в присутствии синтез-газа [2]. В большинстве случаев для этого используются донорные лиганды, повышающие электронную плотность на атоме родия, такие как алифатические фосфины [3] и третичные амины [4]. Фосфиновые лиганды обеспечивают высокую активность и селективность системы в гидроформилировании, однако их недостатками являются токсичность и склонность к окислению в присутствии кислорода воздуха. Последнее свойство у донорных алифатических фосфинов выражено в большей степени, чем у более распространенных в катализе фосфинов с ароматическими заместителями. Эти недостатки сказываются также на



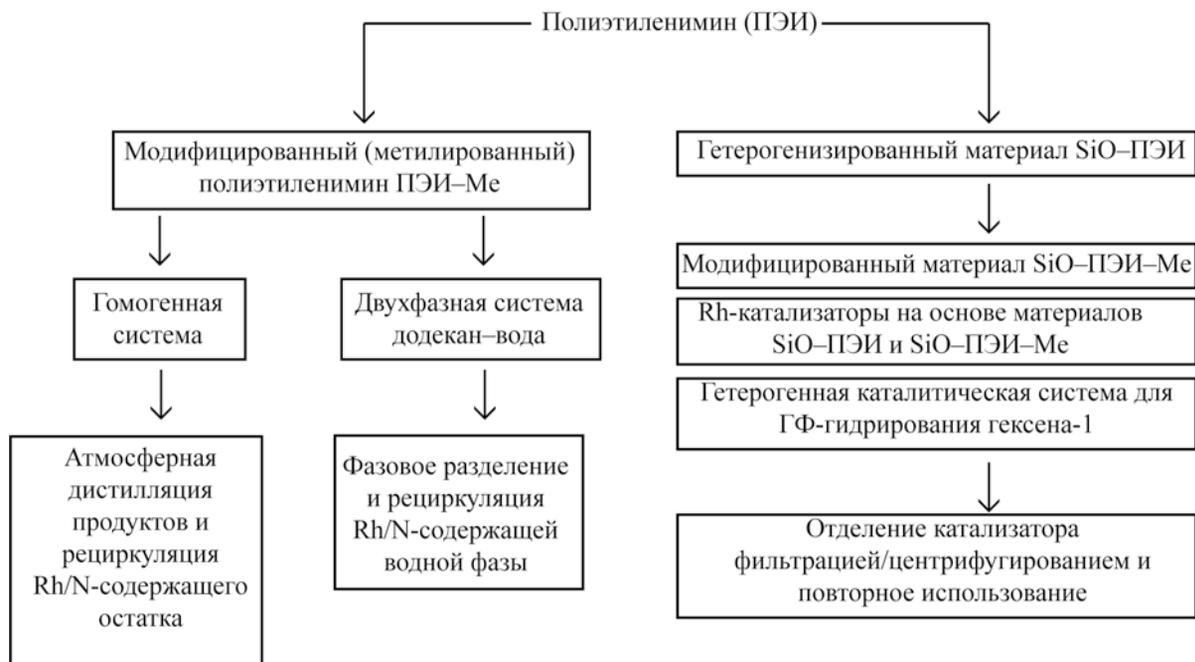
**Схема 1.** Авто-тандемное гидроформилирование–гидрирование олефинов.

сложности синтеза и эксплуатации, и, следовательно, стоимости фосфиновых лигандов. Третичные амины являются более доступной и экологически безопасной альтернативой, хотя на данный момент их родиевые комплексы характеризуются менее высокой активностью в гидроформилировании по сравнению с фосфорсодержащими аналогами.

Впервые способность систем  $Rh/NR_3$  катализировать тандемное гидроформилирование–гидрирование олефинов была продемонстрирована в 1970-х гг. [5, 6]. В течение следующих двух десятилетий также было создано несколько твердых полимерных катализаторов данного типа [7–11]. В последнее время интерес к таким системам возрастает [12]. Так, два года назад группой немецких ученых проведено подробное исследование связи строения азотсодержащего лиганда и активности его комплекса в тандемном гидроформилировании–гидрировании [13], группа проф. Monflier из Франции активно применяет системы  $Rh/NR_3$  в модификации сложных непредельных субстратов, таких как эфиры непредельных жирных кислот [14–16]. С 2021 г. ведутся разработки двухфазных систем такого типа для тандемного гидроформилирования–гидрирования маслорастворимых субстратов [17–19]; в их числе и работа, выполненная в нашей лаборатории [20]. При участии американских коллег, мы также синтезировали серию твердых родиевых катализаторов на основе гибридных материалов, в которых азотсодержащие полимеры – полиаллиламин и полиэтиленимин – были привиты на мезопористый

носитель – оксид кремния [21]. За исключением одной работы, когда реакцию проводили в среде ионных жидкостей [19], в упомянутых исследованиях высоких показателей активности системы в гидроформилировании–гидрировании удавалось достичь только при большом избытке третичных атомов азота относительно атомов родия. Это обстоятельство задает направление для разработки новых каталитических систем, в которых принципиальна высокая концентрация  $NR_3$ -групп для создания необходимого микроокружения родия.

Настоящая работа посвящена исследованию потенциала использования полиэтиленимина в родиевых системах для тандемного гидроформилирования–гидрирования. Полиэтиленимин (ПЭИ) производится в промышленных масштабах для применения в изготовлении бумаги, ПАВ, косметики, эпоксидных и полиуретановых смол и др. [22, 23]. Он характеризуется высокой концентрацией азотных центров, в т.ч. доступных для модификации. В работе показано, что родиевые каталитические системы на основе ПЭИ могут быть успешно применены для восстановительного гидроформилирования в условиях как гомогенного, так и двухфазного катализа. Кроме того, продемонстрирована возможность создания нового твердого гибридного катализатора на основе ПЭИ с высоким содержанием третичных атомов азота. Подходы к созданию различных типов каталитических систем направлены на реализацию разных способов отделения и рециркуляции катализатора в зависимости



**Схема 2.** Подходы к созданию каталитических систем на основе полиэтиленимина и способы их отделения и рециркуляции.

от тех требований, которые накладывает использование субстратов с разной молекулярной массой [24]. Так, для короткоцепочечных (<C<sub>5</sub>) олефинов это дистилляционное отделение продуктов с рециркуляцией тяжелого остатка, для олефинов с длиной цепи >C<sub>5</sub> это может быть превращение в двухфазных системах или на гетерогенизированном катализаторе (схема 2).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

В работе использованы: гексен-1 (98%, «Merck»), октен-1 (98%, «Aldrich»), циклогексен (99%, «Sigma-Aldrich»), стирол («Merck»), тримеры пропилена (смесь изомеров, «Нижнекамскнефтехим»), разветвленный ПЭИ (среднечисловая молекулярная масса 600 а.е.м., среднемассовая молекулярная масса 800 а.е.м., «Sigma-Aldrich»), муравьиная кислота (95%, «Sigma-Aldrich»), водный раствор формальдегида (37%-ный, «Sigma-Aldrich»), (3-хлорпропил)триэтоксисилан (95%, «Sigma-Aldrich»),

водный раствор аммиака (25%-ный, ч.д.а, ООО «КомпонентРеактив»), толуол (х.ч., ООО «КомпонентРеактив»), додекан (99%, «Merck»), гидроксид натрия (ч.д.а., «Химмед»), *n*-гептан (ч., ООО «КомпонентРеактив»), хлористый метилен (х.ч., ООО «КомпонентРеактив»).

Подготовка растворителей была выполнена по стандартным методикам.

Синтез ацетилацетонатодикарбонила родия Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> проводили по известной методике [27] из хлорида родия(III) RhCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (ОАО Аурат).

### Синтез ПЭИ-Ме и Rh/ПЭИ-Ме

Методики метилирования ПЭИ была разработана на основе методике, приведенной в работе [28]. К 5 г ПЭИ-600 добавляли 20 мл формальдегида (37%-ный водный раствор.) и 20 мл муравьиной кислоты. Смесь перемешивали при кипячении с обратным холодильником в течение 8 ч, далее 16 ч – при комнатной температуре. После завершения реакции к полученной смеси добавляли избыток водного раствора NaOH. Полученную смесь,

приобретавшую оранжевый цвет, переносили в делительную воронку и оставляли на сутки, в результате чего происходило расслоение смеси. Верхний слой (вязкую жидкость оранжевого цвета) – продукт реакции – отделяли от водной фазы. Выход ПЭИ–Ме составил 4.5 г.

Для опытов по гидроформилированию–гидрированию гексена-1 в двухфазных условиях, а также по гидроформилированию–гидрированию других субстратов проводили предформирование раствора ацетилацетоната дикарбонила родия в метилированном ПЭИ. Для этого 1.2 г полученного ПЭИ–Ме перемешивали с 10 мг  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  при  $65^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. В результате  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  полностью растворялся, и образовывался вязкий темно-оранжевый раствор. В остальных экспериментах с участием ПЭИ и ПЭИ–Ме полимер и  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  загружали в реактор поочередно.

#### **Синтез материалов SiO–ПЭИ и SiO–ПЭИ–Ме и катализаторов на их основе**

Для синтеза материала SiO–ПЭИ адаптировали методики, приведенные в работах [29, 30]. 1.5 мг ПЭИ-600 и 1.15 г триэтанолamina растворяли в 20 мл этанола. В другой колбе 4 мл (3-хлорпропил)триэтоксисилана растворяли в 25 мл этанола. Далее это т раствор прикапывали к раствору ПЭИ-600 при перемешивании. Смесь кипятили 12 ч, далее отгоняли этанол на роторном испарителе. В оставшуюся вязкую массу добавляли 15 мл водного раствора аммиака (25%-ного) и перемешивали при комнатной температуре в течение 1.5 ч, после чего упаривали на роторном испарителе. Полученное твердое вещество желтого цвета растирали в ступке, перемешивали с этанолом при нагревании ( $60^\circ\text{C}$ ) в течение 2 ч, отделяли промывочный раствор на центрифуге и повторяли промывку. При помощи свежей порции этанола твердое вещество переносили в колбу и сушили сначала на роторном испарителе, затем в муфельной печи 6 ч при температуре  $90^\circ\text{C}$ . После двукратной промывки и просушки был получен бледно-желтый сыпучий порошок SiO–ПЭИ массой 2.1 г

Для синтеза SiO–ПЭИ–Ме в круглодонную колбу загружали 300 мг SiO–ПЭИ, 3 мл 37%-ного водного раствора формальдегида и смесь 3 мл муравьиной кислоты с 0.3 мл воды. Смесь кипятили

в течение 7 ч, затем перемешивали без нагревания 12 ч. Твердое вещество отделяли центрифугированием и промывали метанолом при нагревании ( $60^\circ\text{C}$ , два раза по 2 ч), заливали хлористым метиленом, переносили в круглодонную колбу и сушили на роторном испарителе. Масса полученного белого порошка SiO–ПЭИ–Ме составила 295 мг. Изучение состава и строения материалов SiO<sub>2</sub>–ПЭИ и SiO<sub>2</sub>–ПЭИ–Ме проводили методами ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Нанесение родия на материалы SiO–ПЭИ и SiO–ПЭИ–Ме проводили следующим образом: в круглодонную колбу загружали 250 мг материала, 25 мг  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  и 5 мл хлористого метилена; смесь перемешивали при комнатной температуре 24 ч, дважды промывали толуолом (по 2 мл) и сушили на роторном испарителе. В случае SiO–ПЭИ порошок приобретал бледно-зеленый, а в случае SiO–ПЭИ–Ме – ярко-желтый цвет. Массы порошков составили 237 и 245 мг, соответственно.

#### **Каталитические эксперименты**

Каталитические эксперименты по гидроформилированию–гидрированию жидких субстратов проводили в кварцевых пробирках, в которые загружали необходимые реагенты и магнитный якорь. После этого пробирки помещали в автоклав и закрывали его. В опытах по гидроформилированию–гидрированию этилена растворитель, фазу Rh/ПЭИ и магнитный якорь загружали непосредственно в автоклав. Автоклавы продували синтез-газом, далее закачивали необходимое его количество (и, при необходимости, этилен, измеряя разницу в массе автоклава до и после его загрузки) и вели реакцию при перемешивании 700 об/мин и определенной температуре. После охлаждения и разгерметизации автоклава к реакционной смеси добавляли внутренний стандарт (если не указано другое) и перемешивали смесь около 30 с. В качестве внутренних стандартов использовали *n*-гептан (для определения пропанола-1, пропаналя, углеводородов C<sub>6</sub>) и *n*-додекан (для гептанола-1 и гептаналя). После этого смесь анализировали методом ГЖХ.

В экспериментах по изучению стабильности катализаторов опыты проводили в различных условиях в зависимости от типа каталитической системы.

Гомогенную смесь после гидроформилирования–гидрирования этилена оставляли в автоклаве, который подсоединяли к термостату, заполненному силиконовым маслом. К автоклаву впоследствии через переходник присоединяли дефлегматор, соединенный с прямым холодильником. Перегонку вели в токе аргона при температуре 130°C до тех пор, пока в автоклаве оставалось около 20% от исходного объема жидкости. Оставшуюся жидкость и дистиллят анализировали методом ГЖХ. После этого к остатку добавляли толуол до общего объема 10 мл, автоклав закрывали, продували синтез-газом и закачивали новые порции синтез-газа и этилена. В случае двухфазной системы *n*-додекан–вода/ПЭИ смесь отстаивали в кварцевой пробирке до спадания образующейся пены и полного расслоения (около 1 ч); верхний органический слой отделяли, добавляли новую порцию *n*-додекана и гексена-1, помещали пробирку в автоклав и проводили следующую реакцию.

При испытаниях в присутствии твердых катализаторов реакцию смесь подвергали центрифугированию, жидкость декантировали, а катализатор промывали толуолом (2 мл), снова центрифугировали и декантировали. После этого для проведения следующей реакции добавляли новые порции толуола и гексена-1.

### Приборы и оборудование

Анализ жидких продуктов методом ГЖХ осуществляли на хроматографе «Хромос» с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой длиной 50 м, заполненной фазой DB-5, при программировании температуры от 60 до 230°C; газ-носитель – гелий.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H регистрировали на приборе Varian XL-400 с рабочей частотой 400 МГц. Определение N, H и C в образцах SiO–ПЭИ и SiO–ПЭИ–Me проводили с помощью универсального элементного CHNOS-анализатора Vario MICRO cube. Для анализа брали навеску образца 0.8–1.0 мг, которую сжигали при температуре 950°C в потоке гелия как транспортного газа; при этом в момент вспышки пробы, находящейся в оловянной лодочке, в кислороде достигается температура 1800°C.

Газообразные продукты деструкции (азот, углекислый газ, вода) разделяли на термодесорбцион-

ной колонке прибора в потоке гелия и детектировали с помощью катарометра. Расчет содержания C, H и N производили автоматически по программе прибора с учетом предварительно установленных по стандартным образцам калибровочных коэффициентов.

Спектрофотометрическое определение кремния осуществляли на приборе Cary-100 в виде синего кремнемолибденового комплекса. Площадь поверхности была определена 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  $3 \times 10^{-4}$  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 (BET) 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 нм. Количественное определение родия в образцах SiO–ПЭИ/Rh и SiO–ПЭИ–Me/Rh было выполнено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP AES) с помощью прибора ICPE-9000 фирмы SHIMADZU.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разветвленный ПЭИ со средней молекулярной массой 600 а.е.м. представляет собой умеренно-вязкую жидкость. В структуре разветвленного полимера присутствует некоторое количество третичных атомов азота, поэтому мы предположили, что ПЭИ может выступать в качестве лиганда в тандемном гидроформилировании–гидрировании. Однако после трехчасового воздействия синтез-газа (CO:H<sub>2</sub> = 1:1, 5.0 МПа) на гексен-1 (0.5 мл) в присутствии 5 мг ПЭИ-600 и 2 мг ацетилацетоната дикарбонила родия (100°C, растворитель толуол)

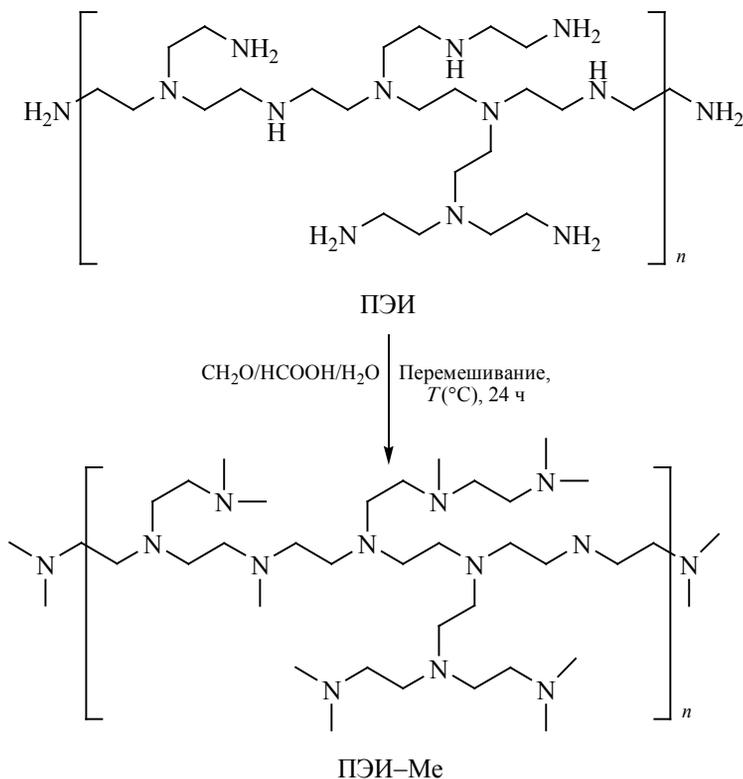


Схема 3. Модификация  $\text{NH}_2$ -групп ПЭИ-600 с получением метилированного производного ПЭИ-Ме.

методом ГЖХ были обнаружены лишь следовые количества альдегидов и интернальных гексенов, основная же масса гексена-1 не претерпела превращений. При этом в аналогичных условиях без добавления ПЭИ реакции гидроформилирования и изомеризации проходят достаточно активно и выход альдегидов после трех часов реакции составляет 98% с соотношением продуктов *n:izo* = 0.9 (здесь и далее указано отношение суммы количеств гептанола-1 и гептанола к сумме количеств разветвленных спиртов и альдегидов). Эти данные указывают на то, что ПЭИ даже в небольших количествах (5 мг), по-видимому, связывает родий слишком прочно, чтобы в условиях реакции из него могли образовываться активные в гидроформилировании гидридокарбонильные комплексы. Основываясь на литературных данных [6, 13], а также на предыдущем опыте работы с азотсодержащими материалами в нашей лаборатории [21], мы предположили, то увеличивать активность можно посредством модификации ПЭИ метильными группами,

увеличив, таким образом, количество третичных атомов азота и изменив пространственное окружение родия в каталитической системе.

Модификацию ПЭИ проводили по реакции Эшвайлера–Кларка взаимодействием полимера со смесью формальдегида и муравьиной кислоты (схема 3).

Полученную фазу после отделения исследовали методом спектроскопии ЯМР. Спектры исходного ПЭИ-600 и полученного ПЭИ-Ме представлены на рис. 1.

В спектре исходного ПЭИ-600 протоны аминогрупп не проявляются из-за сильного взаимодействия с растворителем; в спектре ПЭИ-Ме 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 ПЭИ. Кроме

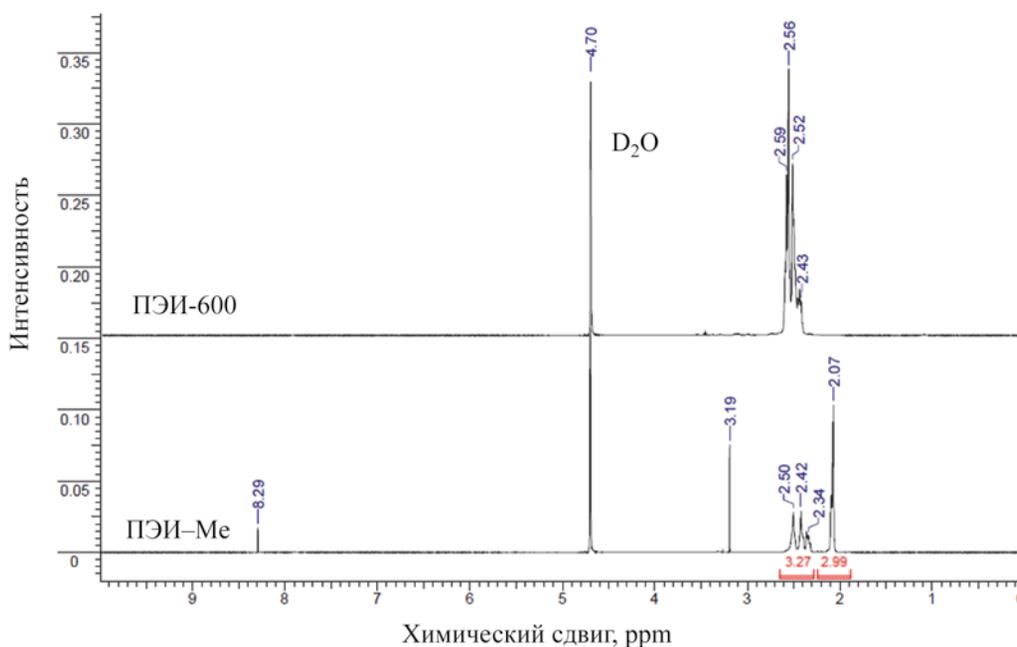


Рис. 1. Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР в  $\text{D}_2\text{O}$  ПЭИ-600 до и после метилирования.

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  $^{13}\text{C}$  ПЭИ и ПЭИ-Ме в  $\text{D}_2\text{O}$ . После метилирования в спектре  $^{13}\text{C}$  появляется новый сигнал при 170.37 м.д. Этот сигнал и сигнал при 8.29 м.д. в  $^1\text{H}$  спектре, согласно литературным данным, соответствуют формиат-аниону [25]. Сигнал при 3.19 м.д. в таком случае можно отнести к протонам при соседних с протонированными атомами азота атомах углерода в полимере ( $\text{R}-\text{CH}_2-\text{NH}^+\text{R}_2$ ). Предположительно, несмотря на обработку избытком щелочи, некоторое количество аминогрупп в метилированном полимере остается в виде формиата. Интегральные интенсивности сигналов протона формиата и остальных протонов соотносятся как 1:125, что свидетельствует о сравнительно небольшой доле протонированных аминогрупп: учитывая нерегулярность строения разветвленного ПЭИ, нижнюю границу этого отношения в случае связывания всех атомов азота с муравьиной кислотой можно грубо оценить как 1:8–1:9. Тем не менее, представляется вероятным, что присутствие ионных фрагментов в полимерной молекуле способствует достаточно

высокой растворимости ПЭИ-Ме в воде, которая была необходима при проведении опытов в условиях двухфазного катализа (см. далее). Так, при добавлении раствора щелочи в  $\text{D}_2\text{O}$  в ампулу для ЯМР-спектроскопии, содержащую раствор ПЭИ-Ме в  $\text{D}_2\text{O}$ , мы наблюдали частичное выделение полимера в отдельную фазу. Таким образом, для получения стабильных двухфазных систем желательно частичное сохранение формиат-анионов в структуре макромолекулы.

Полученный ПЭИ-Ме был испытан в реакции тандемного гидроформилирования–гидрирования гексена-1 в условиях, аналогичных опыту с ПЭИ. Результаты представлены в табл. 1.

Интересно (см. табл.1), что добавление ПЭИ-Ме даже в пятидесятикратно большем количестве не уменьшало конверсию гексена-1 так же критически, как добавление ПЭИ. Масса введенного ПЭИ-Ме практически не влияла на конверсию гексена-1. Ее влияние на выход оксигенатов (т.е., на эффективность системы в реакции гидроформилирования) также невелико: он изменяется в пределах 50–62% без явных закономерностей. В то же время, количество добавленного ПЭИ-Ме явно коррелирует с выходом спиртов  $\text{C}_7$ ; значения этой величин-

**Таблица 1.** ПЭИ–Ме в реакции гидроформилирование–гидрирование гексена-1 в гомогенных условиях

$m(\text{ПЭИ–Ме}), \text{ мг}$	Конверсия гексена-1, %	Выход оксигенатов, %	Выход спиртов $\text{C}_7$ , %	Отношение $n$ :изо*
–	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:  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  2.0 мг, толуол 2.5 мл, гексен-1 0.5 мл;  $100^\circ\text{C}$ , давление синтез-газа 5.0 МПа,  $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ ; 3 ч

\*Здесь и далее указано отношение суммы количеств гепанола-1 и гепанала к сумме количеств разветвленных спиртов и альдегидов.

ны практически линейно растут с ростом количества полимера в исследуемом диапазоне значений. Обнаружено, что после реакции в смеси образуется темный мелкодисперсный осадок. При больших нагрузках ПЭИ–Ме (150–200 мг) полимер также склонен образовывать отдельную вязкую фазу, которая оказалась водорастворимой. Этот факт послужил основанием для попытки использования каталитической системы  $\text{Rh}/\text{ПЭИ–Ме}$  в условиях двухфазного катализа, о чем будет подробно рассказано ниже.

#### Гидроформилирование–гидрирование этилена в гомогенных условиях с дистилляцией продуктов и рециркуляцией катализатора

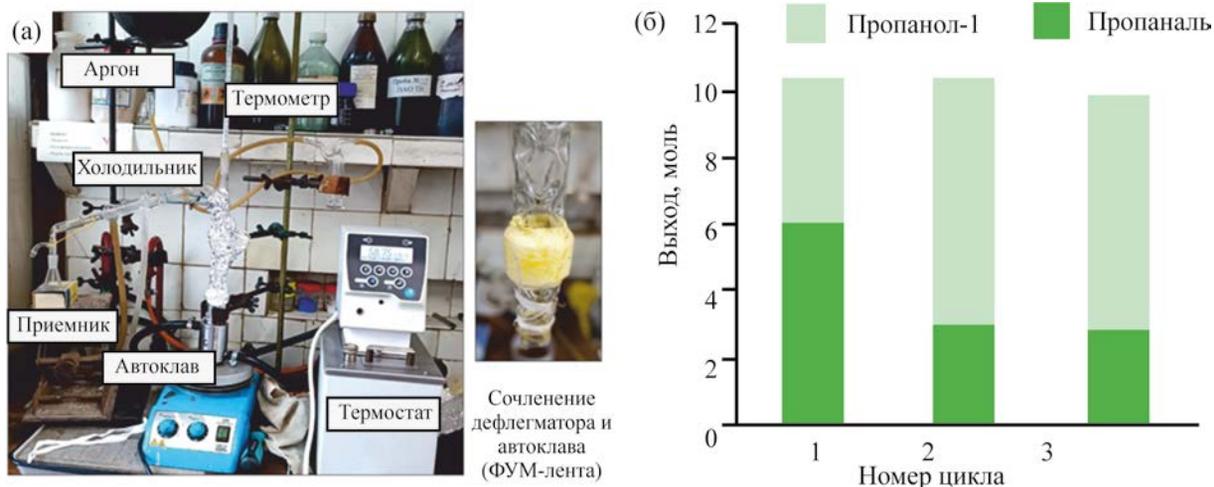
Основное преимущество ПЭИ перед низкомолекулярными аминами-лигандами для тандемной реакции гидроформилирования–гидрирования состоит в том, что при дистилляционном отделении продуктов реакции от катализатора исключено попадание амина в смесь продуктов-оксигенатов, т.к. полимер, в отличие от низкомолекулярных аминов, нелетуч. В связи с этим, мы предположили, что нелетучий полимерный азотсодержащий лиганд наиболее интересно использовать для гидроформилирования–гидрирования этилена с последующим дистилляционным отделением  $\text{C}_3$ -оксигенатов. В добавление к тому, что для них дистилляция, очевидно, является самым простым способом отделения, в гидроформилировании этилена в силу симметрии молекулы не приоритетна региоселективность катализатора, которая на данный момент является слабой стороной систем  $\text{Rh}/\text{третичный амин}$ .

С целью установления возможности такого применения каталитической системы  $\text{Rh}/\text{ПЭИ–Ме}$  была проведена серия экспериментов по гидроформилированию–гидрированию этилена с дистилляционным отделением продуктов реакции и последующим повторным использованием родиевого комплекса.

Фотография установки для дистилляции продуктов реакции и результаты трех последовательных опытов представлены на рис. 2.

Система оказалась активной как в гидроформилировании этилена, так и в гидрировании пропанола, что характерно не для всех систем типа  $\text{Rh}/\text{третичный амин}$ , активных в обеих стадиях в случае жидких непредельных субстратов [21]. Общий выход оксигенатов сохранялся на одном уровне (около 10 ммоль), что с учетом характерных для использованного оборудования материальных потерь легколетучих соединений, а также высокой погрешности взвешивания этилена, соответствует практически полной конверсии этилена в оксигенаты (порядка 90–99%). Таким образом, нижняя оценка активности системы в гидроформилировании характеризуется значением  $\text{TOF } 200 \text{ ч}^{-1}$ . Выход пропанола-1 в первой реакции был выше, чем во второй, однако не снизился при третьем использовании, составив 3 ммоль за 3 ч, что соответствует значению  $\text{TOF}$  около  $60 \text{ ч}^{-1}$ .

Хроматограммы дистиллята и оставшейся в автоклаве после отгонки жидкости свидетельствуют о том, что продукты оксосинтеза и внутренний стандарт целиком отгонялись перед началом нового цикла, что исключает накопление продуктов от опыта к опыту. Кроме того, нагрев не приводит к



**Рис. 2.** Гидроформилирование–гидрирование этилена с дистилляционным отделением катализатора: а – установка дистилляции продуктов восстановительного гидроформилирования; б – результаты повторных каталитических испытаний фазы Rh/ПЭИ–Me после дистилляции. *Условия реакции:* раствор Rh/ПЭИ–Me 500 мг, толуол 9.5 мл, этилен 0.55 МПа (0.3 г, 0.0107 моль), 100°C, давление синтез-газа 5.45 МПа, CO:H<sub>2</sub> = 1:1, общее давление 6.0 МПа, 3 ч.

протеканию новых реакций, таких как альдольная конденсация пропаналя, т.к. тяжелых продуктов в обеих жидкостях обнаружено не было. Несмотря на некоторое снижение выхода пропанола-1 после первого цикла, возможность многократного использования системы Rh/ПЭИ–Me с частичным сохранением активности в тандемной реакции гидроформилирования–гидрирования этилена с дистилляционным отделением продуктов была убедительно продемонстрирована.

### Другие субстраты

В табл. 2 приведены данные хроматографического анализа реакционных смесей после экспериментов с другими субстратами. Данные пред-

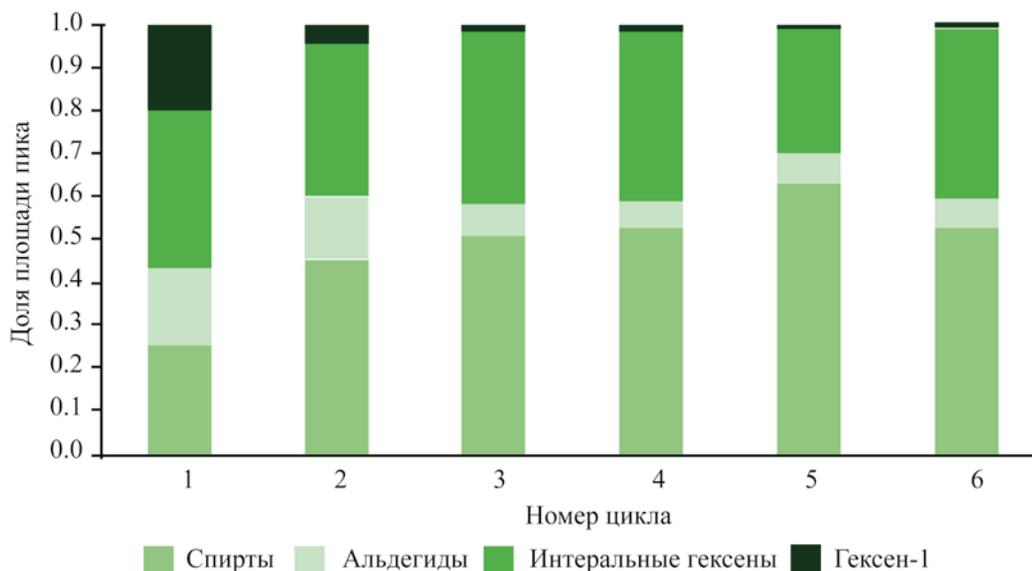
ставлены в виде распределения площадей пиков на хроматограммах, поскольку градуировочных зависимостей для каждого из субстратов относительно внутреннего стандарта не строилось. Согласно им, на качественном уровне можно утверждать, что из всех представленных субстратов, включая ароматический и интернальный олефины, возможно получение соответствующих спиртов. Внутренние двойные связи циклогексена, по-видимому, гидроформируются медленнее терминальных. В случае октена-1, так же как для гексена-1, наблюдалось формирование изомерных октенов и их гидроформилирование. В жестких условиях и при увеличенном времени реакции удалось получить спирты даже из такого сложного субстрата как промышленная смесь тримеров пропилена, в которой

**Таблица 2.** Гидроформилирование–гидрирование непредельных субстратов на Rh/ПЭИ–Me

Субстрат	Доля субстрата	Доля оксигенатов	Доля спиртов	Отношение <i>n/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 реакций:* раствор Rh/PEI–Me 50 мг, толуол 2 мл, субстрат 1.9 ммоль, 100°C, давление синтез-газа 5.0 МПа, CO:H<sub>2</sub> = 1:1, 4 ч.

\* Раствор Rh/ПЭИ в 100 мг, тримеры пропилена 0.5 мл, толуол 3.5 мл, 125°C, 7.0 МПа, CO:H<sub>2</sub> = 1:1, 24 ч, автоклав объемом 20 мл.



**Рис. 3.** Гидроформилирование–гидрирование гексена-1 в двухфазной системе додекан-вода с рециркуляцией Rh-содержащей водной фазы. Условия: раствор Rh/PEI-Me 250 мг, вода 1.25 мл, гексен-1 0.3 мл, додекан 1.5 мл, 100°C, давление синтез-газа 5.0 МПа, CO:H<sub>2</sub> = 1:1, 3 ч.

содержится большое разнообразие углеводов C<sub>9</sub>, в т.ч. разветвленных и интернальных. В ходе тандемной реакции также образуются сложные смеси различных альдегидов и спиртов.

### Гидроформилирование–гидрирование в системе Rh/PEI-Me в условиях двухфазного катализа

Как было отмечено выше, при некоторых составах реакционных смесей (как правило, при большом количестве ПЭИ–Ме и в отсутствие более полярных низших спиртов и альдегидов, таких как пропанол-1 и пропаналь) после реакции полимер имеет склонность агрегироваться в отдельную вязкую фазу, причем это не сопровождается заметным снижением выходов целевых продуктов. Следовательно, интерес представляет создание эффективной двухфазной каталитической системы на основе метилированного полиэтиленimina. Двухфазная система с фосфиновым лигандом – натриевой солью трифенилфосфин-3,3',3''-трисульфоновой кислоты – успешно применяется в промышленном гидроформилировании пропилена [26]. Системы такого типа характеризуются легкостью отделения катализатора от продуктов реакции, для которого

не требуется ни нагревания, ни введения дополнительных реагентов – оно происходит за счет простого расслоения двух жидких фаз после окончания перемешивания. Ранее нашей группой была разработана двухфазная система типа Rh/третичный амин, активная в тандемном гидроформилировании–гидрировании непредельных субстратов [20]. В наиболее эффективном и стабильном варианте, неполярная фаза, содержащая субстрат и продукты реакции, была образована додеканом, а полярная – триэтанолламином, в котором предварительно растворяли родиевый прекурсор. В случае метилированного полиэтиленimina, аналогичный вариант оказался менее предпочтительным из-за физических характеристик полимерной фазы: она имеет склонность после реакции оседать на стенках реакционного сосуда и агрегируется отдельными частями. Поэтому в настоящей работе было решено использовать систему *n*-додекан–вода/ПЭИ–Ме. Для двухфазных реакций использовали тот же раствор Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> в ПЭИ–Ме, что и для гомогенных реакций с этиленом.

Была проведена серия экспериментов с целью установления возможности многократного использования полярной родийсодержащей фазы в системе додекан–вода/ПЭИ–Ме. На рис. 3 показаны

результаты хроматографического анализа неполярных реакционных фаз. В этой серии экспериментов оценивали распределение площадей хроматографических пиков продуктов реакции без добавления внутреннего стандарта. 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% продуктов реакции 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.

Двухфазная система продемонстрировала достаточно высокую активность как в гидроформилировании, так и в гидрировании, причем выходы обеих стадий возросли от первого ко второму использованию родийсодержащей фазы. Вероятно, в ходе первого цикла происходит образование активной формы родия, которая по крайней мере частично сохраняется при охлаждении и разгерметизации автоклава до следующей реакции. Далее содержание как спиртов, так и альдегидов в смеси продуктов изменяется незначительно. В предыдущей работе с триэтаноламином [20] мы наблюдали схожие тенденции.

Для оценки степени вымывания родия в органическую фазу, отобранную после пятого цикла, добавили 0.5 мл октана-1 и перемешивали ее в условиях реакции (5.0 МПа синтез-газа и 100°C) в течение получаса. Конверсия октана-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 содержащегося в полярной фазе в двухфазной системе. В этом случае конверсия октана-1 достигла 98% с

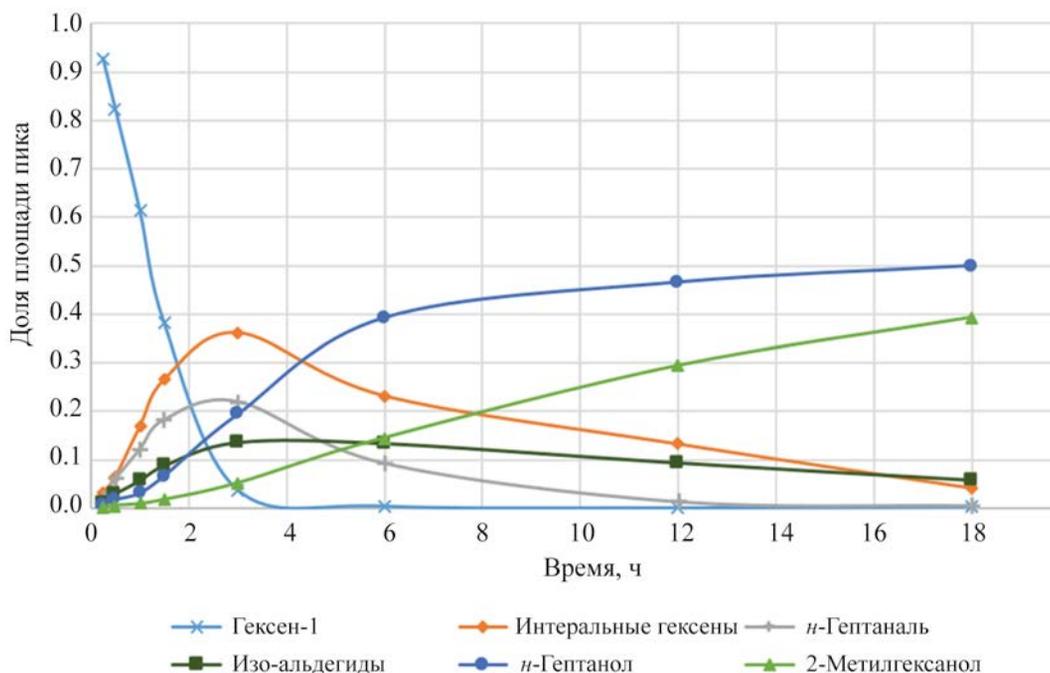
выходом альдегидов 58%. Эти данные позволяют сделать вывод, что родий вымывается в неполярную фазу в небольших количествах, существенно менее 10% за цикл, что соответствует стабильности каталитических результатов при многократном использовании.

Хроматографические данные (также в долях от общей площади пиков), описывающие ход реакции во времени, приведены на рис. 4. Поскольку 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.

Альдегиды и их производные спирты начинают образовываться с первого часа реакции. Максимальное содержание альдегидов в смеси фиксируется после 3 ч реакции. Преимущественно образуются гептаналь и 2-метилгексаналь, которые далее вступают в реакцию гидрирования, при этом гептаналь превращается в спирт быстрее, чем более стерически затрудненный 2-метилгексаналь. Также наблюдалось образование небольшого количества 2-этилпентанала из гексена-2, который практически не вступал в реакцию гидрирования и оставался в смеси до окончания 18-часового эксперимента.

### **Использование полиэтиленimina для создания новых твердых катализаторов гидроформилирования–гидрирования**

Ранее нами [21] был получен родиевый катализатор на основе гибридного материала WP-1, синтезированного коллегами из Университета Монтаны. Он оказался активен в тандемном гидроформилировании–гидрировании олефинов, однако быстро терял свою гидрирующую способность. Материал WP-1 был получен посредством прививания полиэтиленimina на готовую силикатную матрицу. В настоящей работе мы синтезировали новый гибридный материал, используя другую последовательность стадий. Сначала проводили реакцию ПЭИ с  $(EtO)_3Si(CH_2)_3Cl$ , в результате которой происходило связывание кремнийсодержащего фрагмента с ПЭИ, а далее, посредством гидролиза и последующего удаления воды на роторном испарителе, – формирование связей Si–O–Si, что приво-



**Рис. 4.** Зависимость конверсии гексена-1 и выхода продуктов реакции гидроформилирования—гидрирования от времени. Условия: раствор Rh/ПЭИ–Me 250 мг + вода 1.25 мл (фаза предварительно использована в одной реакции в условиях, как на рис. 3), гексен-1 0.5 мл, додекан 1.5 мл, 100°C, давление синтез-газа 5.0 МПа, CO:H<sub>2</sub> = 1:1; для каждой точки по оси времени реакцию останавливали, производили отбор пробы для ГХ-анализа, затем продолжали реакцию.

дило к образованию твердого гибридного материала SiO–ПЭИ. Такая процедура обеспечивает более высокое содержание полимерной фазы в материале (по сравнению с постсинтетической иммобилизацией ПЭИ) что важно для формирования более стабильного микроокружения атомов родия. Данные элементного анализа подтвердили, что в материале SiO–ПЭИ содержится как азот (массовая доля 8.85%), так и кремний (16.12%). Отношение количеств азота и кремния составляет приблизительно 1.1, что почти в два раза меньше, чем во взятых для синтеза количествах ПЭИ и (EtO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl. Тем не менее, содержание азота в SiO–ПЭИ в два раза больше, чем в материале WP-1, что указывает на целесообразность выбранной стратегии синтеза; массовые доли углерода и водорода составили 31.03 и 6.65%, соответственно. Исходя из опыта работы с WP-1, а также с ПЭИ в гомогенной среде, мы произвели метилирование полученного материала по реакции Эшвайлера–Кларка (метилированный материал SiO–ПЭИ–Me). ИК-спектры SiO–ПЭИ и SiO–ПЭИ–Me представлены на рис. 5.

Полосы в области 1000–1100 см<sup>-1</sup> соответствуют колебаниям связей Si–O–Si, сигналы при 2500–3000 см<sup>-1</sup> и 1400 см<sup>-1</sup> – связям C–H в полимерных фрагментах материалов. После метилирования появляется небольшой сигнал в области 1370–1380 см<sup>-1</sup>, который свидетельствует о появлении новых метильных групп. Также возникают новые полосы в области колебаний, характерных для карбонильных соединений – 1600–1700 см<sup>-1</sup>, вероятно, их присутствие связано с остатками формальдегида и формиат-анионов после процедуры метилирования смесью CH<sub>2</sub>O/HCOOH.

Для получения катализаторов SiO–ПЭИ–Rh и SiO–ПЭИ–Me–Rh на материалы SiO–ПЭИ и SiO–ПЭИ–Me наносили родий из раствора Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> в хлористом метиле. Однако атомно-эмиссионная спектрометрия показала, что в полученных катализаторах массовые доли родия различаются более чем в 10 раз: они составили 0.37 и 3.86% для катализаторов на основе SiO–ПЭИ и SiO–ПЭИ–Me, соответственно. С этим связана и разница в их каталитической активности (табл. 3):

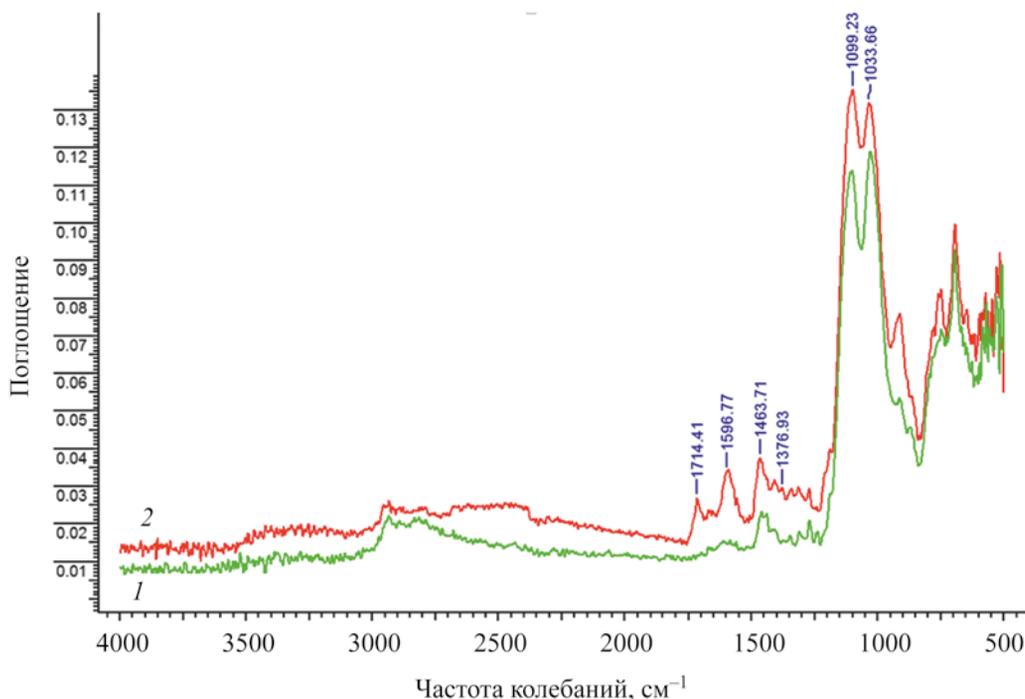


Рис. 5. ИК-спектры материалов SiO–ПЭИ (1) и SiO–ПЭИ–Me (2).

для SiO–ПЭИ/Rh конверсия гексена-1 за 4 ч реакции составила около 3% и не возросла при повторном применении катализатора, тогда как SiO–ПЭИ–Me/Rh оказался достаточно активен как в изомеризации гексена-1, так и в tandemном гидроформилировании–гидрировании. Учитывая данные гомогенного катализа с ПЭИ при одинаковой загрузке родия, можно предположить, что и в случае твердых катализаторов не только разница в содержании родия, но и его микроокружение может вносить вклад в столь существенное различие в каталитической активности.

Из табл. 3 видно, что активность катализатора SiO–ПЭИ–Me/Rh в гидроформилировании возрастала в четырех последовательных опытах, достигнув в последней реакции значения TOF в 77 ч<sup>-1</sup>, однако выход спиртов постепенно снижался. Наиболее вероятно, что это связано с вымыванием родия, хотя специальных исследований, направленных на выяснение этого обстоятельства, не проводилось.

Для того, чтобы наметить дальнейшие пути повышения эффективности и стабильности твердых

Таблица 3. Гидроформилирование–гидрирование гексена-1 на гетерогенных катализаторах SiO–ПЭИ/Rh и SiO–ПЭИ–Me/Rh

Катализатор (номер цикла)	Конверсия гексена-1, %	Выход оксигенатов, %	Выход спиртов, %	Отношение <i>n</i> : <i>изо</i>
SiO–ПЭИ/Rh (1)	3	1	0	
SiO–ПЭИ/Rh (2)	2	< 1	0	
SiO–ПЭИ–Me/Rh (1)	99	64	7	1.5
SiO–ПЭИ–Me/Rh (2)	99	71	9	1.1
SiO–ПЭИ–Me/Rh (3)	99	80	4	1.1
SiO–ПЭИ–Me/Rh (4)	99	88	1	0.9

Условия: катализатор 30 мг, толуол 2.5 мл, гексен-1 0.5 мл, 100°C, давление синтез-газа 5.0 МПа, CO:H<sub>2</sub> = 1:1, 4 ч.

катализаторов такого типа, было проведено исследование поверхности материала SiO–ПЭИ методом сорбции-десорбции азота. Поверхность оказалась весьма неразвитой: ее площадь составила 1.08 м<sup>2</sup>/г. Чтобы установить, совместимо ли решение задачи увеличения площади поверхности материала и сохранение высокого содержания полимерных фрагментов, необходимы дополнительные систематические исследования.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана принципиальная возможность многократного применения в реакции гидроформилирования–гидрирования систем, содержащих метилированный ПЭИ, в условиях гомогенного и двухфазного катализа. Также на основе полиэтиленамина, (3-хлорпропил)триотоксилана и родиевого прекурсора был синтезирован новый гетерогенный катализатор, активный в гидроформилировании–гидрировании, отделяемый от продуктов реакции центрифугированием. Результаты настоящей работы демонстрируют перспективность исследований в данном направлении:

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Горбунов Дмитрий Николаевич, к.х.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1603-8957>

Ненашева Мария Владимировна, аспирант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0770-8277>

Кувандыкова Елена Алексеевна, студент, ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-6498-861X>

Кардашев Сергей Викторович, к.х.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1818-7697>

Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00079, <https://rscf.ru/project/22-79-00079/>

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Караханов Э.А. – член редакционной коллегии журнала «Нефтехимия». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bahrman H., Bach H., Frey G.D.* Oxo Synthesis // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. [https://doi.org/10.1002/14356007.a18\\_321.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a18_321.pub2)
2. *Torres G.M., Frauenlob R., Franke R., Börner A.* Production of alcohols via hydroformylation // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. № 1. P. 34–54. <https://doi.org/10.1039/C4CY01131G>
3. *MacDougall J.K., Cole-Hamilton D.J.* Direct formation of alcohols in homogeneous hydroformylation catalysed by rhodium complexes // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990. № 2. P. 165. <https://doi.org/10.1039/c39900000165>
4. *Cheung L.L.W., Vasapollo G., Alper H.* Synthesis of Alcohols via a rhodium-catalyzed hydroformylation-reduction sequence using tertiary bidentate amine ligands // Adv. Synth. Catal. 2012. V. 354. № 10. P. 2019–2022. <https://doi.org/10.1002/adsc.201200053>
5. *Fell B., Geurts A.* Hydroformylierung mit rhodiumcarbonyl-tert.-amin-komplekxkatalysatoren // Chemie Ing. Tech. - CIT. 1972. V. 44. № 11. P. 708–712. <https://doi.org/10.1002/cite.330441104>
6. *Jurewicz A.T., Rolmann L.D., Whitehurst D.D.* Hydroformylation with rhodium-amine complexes // Advances in Chemistry. 1974. V. 132. P. 240–251. <https://doi.org/10.1021/ba-1974-0132.ch016>
7. *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. [*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. Chemistry. 2021. V. 61. № 1. P. 1–14. <https://doi.org/10.1134/S0965544121010011>].
8. *Hunter D.L., Moore S.E., Dubois R.A., Garrou P.E.* Deactivation of rhodium hydroformylation catalysts on amine functionalized organic supports // Appl. Catal. Elsevier, 1985. V. 19, № 2. P. 275–285. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81750-9](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81750-9)
9. *Kaneda K., Kuwahara H., Imanaka T.* New polymer-bound Rh carbonyl cluster catalysts containing two functional ligands for hydrohydroxymethylation of olefins // J. Mol. Catal. Elsevier, 1992. V. 72. № 3. P. L27–L30. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(92\)85004-Y](https://doi.org/10.1016/0304-5102(92)85004-Y)
10. *Alvila L., Pakkanen T.A., Pakkanen T.T., Krause O.* Hydroformylation of olefins catalysed by rhodium and cobalt clusters supported on organic (Dowex) resins // J. Mol. Catal. Elsevier. 1992. V. 71. № 3. P. 281–290. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(92\)85019-C](https://doi.org/10.1016/0304-5102(92)85019-C)
11. *Lang W., Jurewicz A., Haag W., Whitehurst D., Rollmann L.* Rhodium elution from polymer-bonded hydroformylation catalysts // J. Organomet. Chem. 1977.

- V. 134. № 1. P. 85–94. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)93615-5](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)93615-5)
12. *Gorbunov D.N., Nenasheva M.V., Terenina M.V., Kardasheva Y., 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 // *Appl. Catal. A Gen.* 2022. V. 647. P. 118891. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118891>
  13. *Rösler T., Ehmann K.R., Köhnke K., Leuttsch M., Wessel N., Vorholt A.J., Leitner W.* Reductive hydroformylation with a selective and highly active rhodium amine system // *J. Catal.* 2021. V. 400. P. 234–243. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.06.001>
  14. *Vanbésien T., Monflier E., Hapiot F.* Rhodium-catalyzed one pot synthesis of hydroxymethylated triglycerides // *Green Chem.* 2016. V. 18. № 24. P. 6687–6694. <https://doi.org/10.1039/C6GC02706G>
  15. *Becquet C., Berche F., Bricout H., Monflier E., Tilloy S.* Hydrohydroxymethylation of Ethyl Ricinoleate and Castor Oil // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2021. V. 9. № 28. P. 9444–9454. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c02924>
  16. *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 Chem.* 2022. V. 24. № 20. P. 7906–7912. <https://doi.org/10.1039/D2GC02534E>
  17. *Püschel S., Hammami E., Rösler T., Ehmann K.R., Vorholt A.J., Leitner W.* Auto-tandem catalytic reductive hydroformylation with continuous multiphase catalyst recycling // *Catal. Sci. Technol.* 2021. V. 12. P. 728–736. <https://doi.org/10.1039/D1CY02000E>
  18. *Püschel S., Sadowski J., Rösler T., Ehmann K.R., Vorholt A.J., Leitner W.* Auto-Tandem Catalytic Reductive Hydroformylation in a CO<sub>2</sub>-Switchable Solvent System // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2022. V. 10. № 11. P. 3749–3756. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c00419>
  19. *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 Sustain. Chem. Eng.* 2022. V. 10. № 34. P. 11310–11319. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c03302>
  20. *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 // *Mol. Catal.* 2021. V. 516. P. 112010. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.112010>
  21. *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 Gen.* 2021. V. 623. P. 118266. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118266>
  22. *Steuerle U., Feuerhake R.* Aziridines // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley, 2006. [https://doi.org/10.1002/14356007.a03\\_239.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a03_239.pub2)
  23. *Petlicki J., van de Ven T.G.M.* Adsorption of polyethyleneimine onto cellulose fibers // *Colloids Surfaces a Physicochem. Eng. Asp.* 1994. V. 83. № 1. P. 9–23. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)02650-4](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)02650-4)
  24. *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 // *Нефтехимия*. 2015. Т. 55. № 6. С. 443–60 [*Gorbunov D.N., Volkov A.V., Kardasheva Y.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. Chemistry*. 2015. V. 55. № 8. P. 587–603. <https://doi.org/10.1134/S0965544115080046>].
  25. *Chatterjee T., Boutin E., Robert M.* Manifesto for the routine use of NMR for the liquid product analysis of aqueous CO<sub>2</sub> reduction: from comprehensive chemical shift data to formaldehyde quantification in water // *Dalt. Trans.* 2020. V. 49. № 14. P. 4257–4265. <https://doi.org/10.1039/C9DT04749B>
  26. *Cornils B., Kuntz E.G.* Introducing TPPTS and related ligands for industrial biphasic processes // *J. Organomet. Chem.* 1995. V. 502. № 1–2. P. 177–186. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(95\)05820-F](https://doi.org/10.1016/0022-328X(95)05820-F)
  27. *Варшавский Ю.С., Черкасова Т.Г.* Простой способ получения ацетилацетонатодикарбонила 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. 1709–1712].
  28. *Gao T.* Controllable methylation of polyethyleneimine by Cu coordination for NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> capture. Master's dissertation. University of Akron, 2018.
  29. *Allahresani A., Mohammadpour Sangani M., Nasseri M.A.* CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>-Co(II)- NPs catalyzed Hantzsch reaction as an efficient, reusable catalyst for the facile, green, one-pot synthesis of novel functionalized 1,4-dihydropyridine derivatives // *Appl. Organomet. Chem.* 2020. V. 34. № 9. <https://doi.org/10.1002/aoc.5759>
  30. *Tanaka H., Yamada T., Sugiyama S., Shiratori H., Hino R.* Synthesis of porphyrin-introduced silica gels by sol-gel process // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 286. № 2. P. 812–815. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.12.051>