

УДК 542.97+547.313+547.56+665.9

## ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ С ИММОБИЛИЗИРОВАННЫМИ РОДИЕВЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОРИСТЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

© 2024 г. Ван Ханлинь<sup>1</sup>, М. В. Ненашева<sup>1</sup>, К. А. Чередниченко<sup>2</sup>, Л. А. Куликов<sup>1</sup>,  
А. В. Акопян<sup>1</sup>, Д. Н. Горбунов<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 22.07.2024

После доработки 12.10.2024

Принята к публикации 02.12.2024

Исследовано влияние функциональных групп различной природы, входящих в структуру пористых органических каркасов (PAF), на характеристики получаемых родиевых катализаторов гидроформилирования. Катализаторы до и после использования проанализированы методами ПЭМ, ИК-спектроскопии, элементного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. Установлено, что катализаторы, полученные на основе PAF с сульфогруппами (PAF–SO<sub>3</sub>H), обладают более высокой удельной активностью в гидроформилировании гексена-1, чем катализаторы на основе PAF с имидазольными заместителями (PAF–Im<sup>+</sup>Cl<sup>–</sup>). Оба катализатора проявили высокую стабильность при пяти повторных использованиях. Дополнительная промывка катализаторов серной кислотой позволила повысить удельную активность катализатора на основе PAF–SO<sub>3</sub>H; при этом его способность к удерживанию металла снизилась; на стабильность катализатора на основе PAF–Im<sup>+</sup>Cl<sup>–</sup> промывка отрицательно не повлияла. Установлено, что родий в катализаторах находится в состояниях Rh<sup>0</sup> (наночастицы) и Rh<sup>3+</sup>; при этом родий в восстановленном состоянии, наиболее вероятно, выступает предшественником каталитически активных гидридокарбонильных форм.

**Ключевые слова:** пористые ароматические каркасы; функционализированные полимеры; гидроформилирование; гетерогенные катализаторы; соединения родия

DOI: 10.56304/S2414215824020060; EDN: VTZIKD

Реакция гидроформилирования, представляющая собой взаимодействие олефинов и синтез-газа с образованием альдегидов, лежит в основе производства широкого круга продуктов, таких как пластификаторы, поверхностно-активные вещества, растворители, компоненты парфюмерных композиций, лекарственных средств [1]. В промышленном гидроформилировании в основном используются гомогенные каталитические системы, катализаторами в которых выступают растворенные гидридокарбонильные комплексы родия или кобальта, что затрудняет отделение катализатора от продуктов. Разработка активных и стабильных гетерогенных катализаторов гидроформилирования, которые позволили бы существенно сократить финансовые и энергетические затраты при производстве альдеги-

дов, — одно из важнейших направлений исследований в данной области, активно развивающееся уже несколько десятилетий [2–4]. Основные проблемы такого подхода — более низкая активность гетерогенных катализаторов по сравнению с гомогенными системами, а также вымывание активного металла в реакционную среду в условиях гидроформилирования за счет образования растворимых гидридокарбонильных комплексов и, как следствие, постепенная дезактивация катализатора. Тем не менее, в разработке твердых катализаторов гидроформилирования достигнуты некоторые успехи. Предложены твердые катализаторы на основе фосфор- [5, 6] и азотсодержащих [7, 8] полимеров, оксидов металлов [9, 10], цеолитов [11–14] и гибридных полимерно-силикатных материалов [15, 16], некоторые из них про-

являют активность, сопоставимую с коммерчески используемыми гомогенными системами [14] и высокую селективность по отношению к альдегидам нормального строения [13]. Впервые представленные около 10 лет назад катализаторы на основе высокопористых фосфорсодержащих полимеров [17] характеризуются высокой стабильностью. Сообщается о пилотной установке гидроформилирования этилена, в которой используется катализатор данного ряда — она рассчитана на производительность около 50 тыс. т в год и стабильно работает уже более двух лет [18].

Интерес представляет также использование пористых ароматических каркасов (Porous Aromatic Frameworks, PAF) в качестве носителей для катализаторов гидроформилирования. Это пористые органические полимеры, в которых ароматические фрагменты соединены прочными ковалентными связями C–C между ароматическими кольцами, образуя жесткую структуру. Поэтому материалы типа PAF обладают высокой устойчивостью к действию различных реагентов, высокой термической стабильностью (выше 400°C) и большой площадью поверхности. Кроме того, PAF достаточно легко химически модифицируются, что позволяет управлять силой взаимодействия между подложкой и активным металлом и формировать микроокружение каталитических центров. Катализаторы на основе PAF ранее были использованы в реакциях селективного гидрирования алкинов [19] и кислородсодержащих соединений [20], эпоксицирования [21], окисления серосодержащих соединений [22]. В нашей лаборатории родиевые катализаторы на основе PAF были впервые использованы для проведения реакции гидроформилирования [23, 24]. В работе [23], на немодифицированный PAF и на PAF, модифицированный аминогруппой, родий был закреплен в виде наночастиц. Катализаторы проявили достаточно высокую стабильность при многократном использовании в гидроформилировании.

Настоящая работа продолжает серию исследований, начатую в работе [23]. В ней представлены катализаторы на основе PAF, модифицированных анионной ( $-SO_3H$ ) и катионной ( $-Im^+Cl^-$ ) функциональными группами, в которых родий также содержится в форме наночастиц.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы гексен-1 (98%, Sigma-Aldrich), толуол (х. ч., ООО «Компонент-Реактив»), *n*-додекан ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich), дихлорметан (х. ч., ООО «Компонент-Реактив»), метанол (х. ч., ООО ТД «Химмед»), тетрагидрофуран (ч. д. а., ООО «Ком-

понент-Реактив»), *n*-гептан (х. ч., АО «ЭКОС-1»), серная кислота  $H_2SO_4$  (х. ч., АО «ЭКОС-1»), боргидрид натрия  $NaBH_4$  (Acros Organics, 98%), циклооктадиен-1,5 (Aldrich, 99%), хлорид родия четырехводный (ОАО «Аурат») и синтез-газ  $CO : H_2$  1 : 1, объем. (ООО «ПГС-Сервис»). Носители PAF- $SO_3H$  и PAF- $Im^+Cl^-$  были синтезированы согласно ранее опубликованным работам [25, 26].

Анализ жидких продуктов методом ГЖХ проводили на хроматографе «Хромос ГХ-1000» (Россия) с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой 50 м, заполненной фазой DB-5, при программировании температуры от 60 до 230°C; газ-носитель — гелий. Определение количества C, N, H, S в образцах проводили с помощью универсального элементного CHNOS-анализатора vario MICRO cube (Германия). Для анализа брали навеску образца 0.8–1.0 мг, которую сжигали при температуре 950°C в потоке гелия. 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 C, H и N производили автоматически программным обеспечением прибора с учетом предварительно установленных по стандартным образцам калибровочных коэффициентов. Площадь поверхности определяли на приборе Gemini VII 2390 (V1.02t) фирмы Micromeritics (США) по стандартной методике. Перед анализом образец дегазировали в течение 12 ч при температуре 120°C и давлении  $3 \cdot 10^{-4}$  МПа. Изотермы адсорбции и десорбции регистрировали при температуре 77 К. Расчет проводили с использованием стандартного программного обеспечения. Удельную площадь поверхности рассчитывали по модели Брунауэра–Эммета–Тэллера при относительном парциальном давлении  $P/P_0 = 0.2$ . Анализ носителей методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием был выполнен на приборе Nicolet IR2000 (Thermo Scientific, США) с использованием метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения при помощи приставки Multireflection NATR, содержащей кристалл  $ZnSe$  45° для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм. Количественное определение родия выполнено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП) с помощью прибора ICPE-9000 фирмы SHIMADZU (Япония). Исследования методом РФЭС проводили с помощью прибора LAS-3000, оснащенного фотоэлектронным анализатором с задерживающим потенциалом OPX-150 (Япония). Для возбуждения

фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода ( $AlK_{\alpha}$ , 1486.6 эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 20 мА. Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии углерода C 1s с энергией связи 284.5 эВ. Анализ материалов методом ПЭМ был выполнен на приборе LEO 912 AB OMEGA (Германия) с увеличением от  $80\times$  до  $500\,000\times$ , разрешение изображения: 0.2–0.34 нм. Потенциал электронного пучка 100 эВ.

**Методика синтеза катализатора PAF–Im–RhNPs.** В круглодонную колбу объемом 25 мл добавляли 300 мг ранее синтезированного [25] материала PAF–Im<sup>+</sup>Cl<sup>–</sup> и 10 мл метанола, 80 мг RhCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O в 5 мл метанола и 35 мл 1,5-циклооктадиена. Смесь перемешивали в течение 15 мин при 40°C и затем охлаждали до комнатной температуры. После этого при охлаждении смеси в ледяной бане при интенсивном перемешивании добавляли 1.6 г боргидрида натрия. Реакционную смесь перемешивали в течение 8 ч при комнатной температуре. После промывки конечного продукта тетрагидрофураном и этанолом на стеклянном фильтре, его сушили в роторном испарителе 5 ч. Получено 425 мг катализатора PAF–Im–RhNPs.

**Методика синтеза катализатора PAF–Im–RhNPs–SA.** В круглодонную колбу помещали 200 мг катализатора PAF–Im–RhNPs и 5 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (PH 2–3). Смесь перемешивали и твердый остаток центрифугировали. Затем катализатор промывали еще раз аналогичным раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и дважды СН<sub>3</sub>ОН. Материал сушили на роторном испарителе. Получено 128 мг катализатора PAF–Im–RhNPs–SA.

**Методика синтеза катализатора PAF–SO<sub>3</sub>–RhNPs.** В круглодонную колбу объемом 25 мл добавляли 400 мг материала PAF–SO<sub>3</sub>H [26] и 15 мл метанола, 107 мг RhCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O в 7 мл метанола и 4.7 мл 1,5-циклооктадиена. Смесь перемешивали в течение 15 мин при 40°C и затем охлаждали до комнатной температуры. После этого при охлаждении смеси в ледяной бане при интенсивном перемешивании добавляли 2.15 г боргидрида натрия. Реакционную смесь перемешивали в течение 8 ч при комнатной температуре. После промывки конечного продукта тетрагидрофураном и этанолом на стеклянном фильтре, его сушили в роторном испарителе 5 ч. Получено 650 мг катализатора PAF–SO<sub>3</sub>–RhNPs.

**Методика синтеза катализатора PAF–SO<sub>3</sub>–RhNPs–SA.** В круглодонную колбу помещали 250 мг катализатора PAF–SO<sub>3</sub>–RhNPs и 5 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (PH 2–3). Смесь перемешивали и твердый остаток центрифугировали. Затем промывали еще раз аналогичным раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и СН<sub>3</sub>ОН дважды. Материал

сушили на роторном испарителе. Получено 157 мг катализатора PAF–SO<sub>3</sub>–RhNPs–SA.

**Методика проведения каталитических экспериментов.** Эксперименты по гидроформилированию гексена-1 проводили в автоклаве из нержавеющей стали при нагревании под повышенным давлением. В стеклянную виалу загружали требуемое количество катализатора, растворитель (толуол, заданный объем) и субстрат гексен-1 (заданный объем). Далее виалу помещали в автоклав. Автоклав герметизировали, продували аргоном и синтез-газом (СО : Н<sub>2</sub> = 1 : 1), затем закачивали в него синтез-газ до требуемого давления. Автоклав подключали к термостату и устанавливали требуемую температуру. Перемешивание осуществляли при помощи якоря магнитной мешалки со скоростью 700 об/мин. Реакцию проводили при заданной температуре в течение установленного времени. После этого автоклав охлаждали, отсоединяли от термостата, сбрасывали давление и открывали. Полученную смесь анализировали методом ГЖХ с внутренним стандартом (*n*-додекан и *n*-гептан).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Получение катализаторов и каталитические испытания.** В данной работе использован материал PAF-30, который был синтезирован по известной реакции кросс-сочетания Сузуки между тетраакис[*n*-бромфенил]метаном и *n*-фенилендиборной кислотой [25], а также производные PAF-30, функционализированные имидазольными (PAF–Im<sup>+</sup>Cl<sup>–</sup>) и сульфо-группами (PAF–SO<sub>3</sub>H). На основе PAF–Im<sup>+</sup>Cl<sup>–</sup> и PAF–SO<sub>3</sub>H пропиткой из спиртового раствора RhCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O были получены образцы катализаторов PAF–Im–RhNPs и PAF–SO<sub>3</sub>–RhNPs с закрепленными наночастицами родия в качестве активной фазы. Для восстановления родия использовали боргидрид натрия (рис. 1).

Активность и стабильность полученных катализаторов оценивали в модельной реакции гидроформилирования гексена-1 (рис. 2).

Оба полученных катализатора — PAF–Im–RhNPs и PAF–SO<sub>3</sub>–RhNPs — продемонстрировали стабильную работу в пяти последовательных опытах по гидроформилированию гексена-1, при этом активность катализатора, полученного на основе сульфированного PAF, оказалась выше по сравнению с PAF–Im–RhNPs (рис. 3) в экспериментах, проводимых в идентичных условиях.

Для катализаторов PAF–Im–RhNPs и PAF–SO<sub>3</sub>–RhNPs было определено массовое содержание родия до и после серии рециклов. Интересно, что менее активный катализатор PAF–Im–RhNPs продемон-

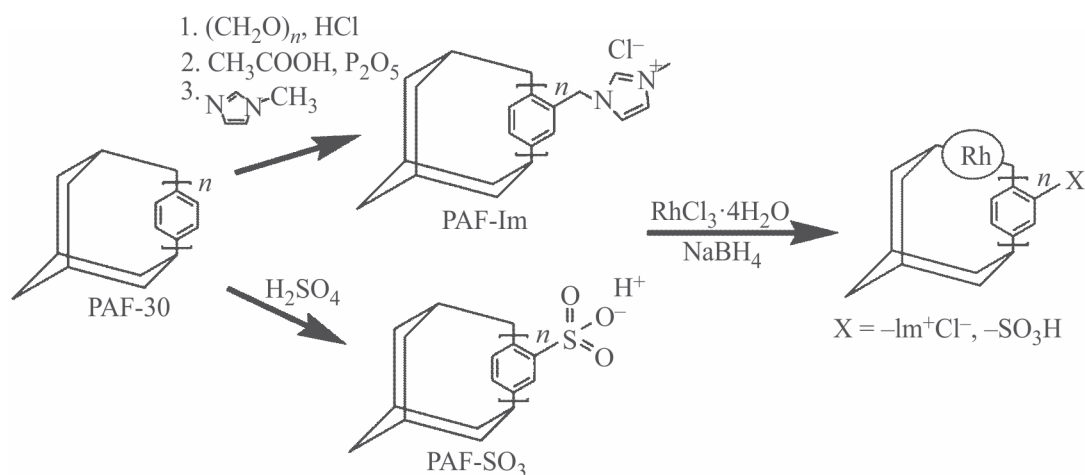


Рис. 1. Структурные фрагменты использованных пористых ароматических каркасов и схема синтеза катализаторов.

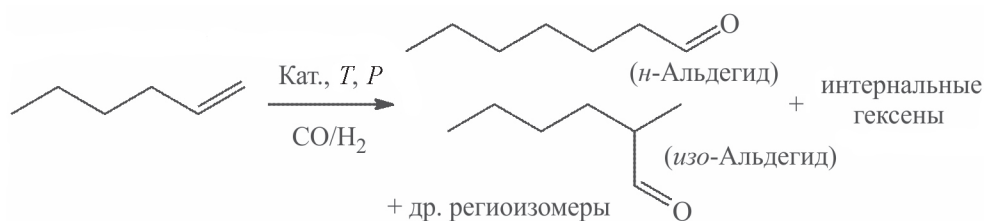


Рис. 2. Схема реакции гидроформилирования гексена-1.

стрировал более прочное удерживание родия: его массовая доля снизилась с 6.47 до 5.04%, тогда как для катализатора PAF-SO<sub>3</sub>H-RhNPs наблюдалось снижение в 8 раз — с 4.2 до 0.51%; при этом снижения активности катализатора не происходило. Наблюдаемое явление может быть объяснено вымыванием в реакционную среду родия в состоянии, не способном к участию в катализе, например, в форме адсорбированных катионов Rh<sup>3+</sup>, которые не были подвергнуты восстановлению боргидридом натрия

и присутствуют в несвязанном функциональными группами подложки виде. Стабильность катализатора была подтверждена дополнительной серией опытов с сокращенным временем реакции и более низкими выходами альдегидов (рис. 4).

Далее, для выявления оптимальных условий протекания гидроформилирования было изучено влияние давления и температуры реакции (рис. 5). В качестве катализатора был выбран PAF-Im-RhNPs. С увеличением давления синтез-газа выход альдеги-

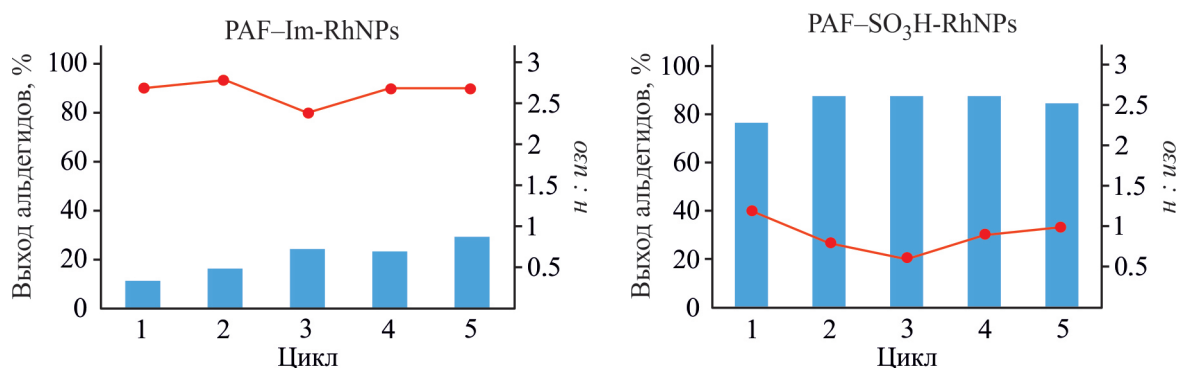
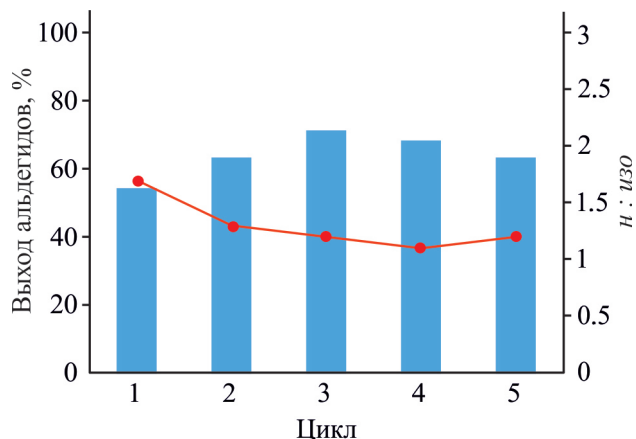


Рис. 3. Многократное использование катализаторов в реакции гидроформилирования гексена-1.

Условия: катализатор — 30 мг, толуол — 2.7 мл, гексен-1 — 0.3 мл (0.0024 моль), 90°C, 4.0 МПа ( $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ ), 3 ч, ● — соотношение  $n : \text{изо}$ .



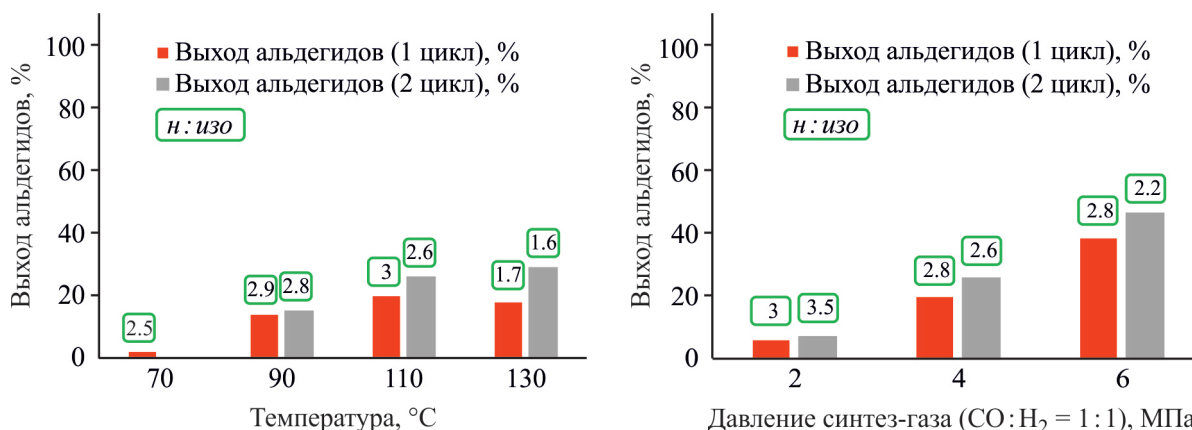
**Рис. 4.** Многократное использование катализатора PAF-SO<sub>3</sub>H-RhNPs в реакции гидроформилирования гексена-1 при уменьшенном времени реакции.

Условия реакции: катализатор — 30 мг, толуол — 2.7 мл, гексен-1 — 0.3 мл (0.0024 моль), 110°C, 4.0 МПа (CO : H<sub>2</sub> = 1 : 1), 1 ч, ● — соотношение n : i30.

дов последовательно возрастает, при этом региоселективность последовательно снижается. При 70°C и давлении 4.0 МПа выход альдегидов составляет менее 3%. С увеличением температуры выход увеличивается, однако при 130°C региоселективность заметно снижается, что свидетельствует об увеличении интенсивности изомеризации положения двойной связи в гексене-1 и гидроформилировании образующихся интернальных гексенов при высоких температурах. Полученный результат согласуется с литературными данными, полученными ранее при изучении гетерогенных катализаторов с нанесенными родиевыми наночастицами [27]. В отличие от фосфин-модифицированных комплексов, имеющих высокую активность уже при достаточно мягких

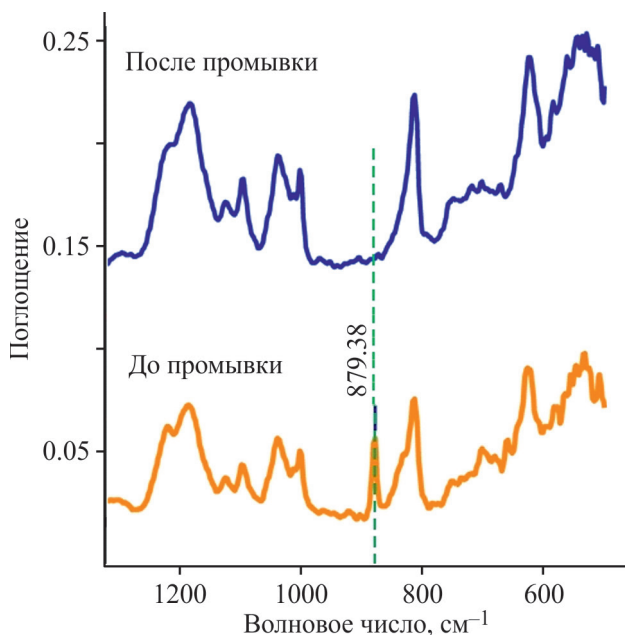
условиях, родиевые нанокатализаторы склонны проявлять более высокую активность при ужесточении условий, что связано с интенсификацией процессов формирования активных каталитических форм — родиевых гидридокарбониллов. Также для немодифицированных гидридокарбониллов характерно ускорение как целевой реакции — гидроформилирования, так и побочной реакции изомеризации положения двойной связи олефина, что с увеличением конверсии субстрата и выхода альдегидов приводит к снижению соотношения n : i30.

Анализ поверхности исходного полимера PAF-SO<sub>3</sub>H и катализатора PAF-SO<sub>3</sub>H-RhNPs методом низкотемпературной сорбции-десорбции азота продемонстрировал, что нанесение родия по использованной методике существенно снижает площадь поверхности материала (с 149 м<sup>2</sup>/г у PAF-SO<sub>3</sub>H до 84 м<sup>2</sup>/г у катализатора PAF-SO<sub>3</sub>H-RhNPs). Мы предположили, что поры катализатора были заполнены продуктами разложения NaBH<sub>4</sub>, образованными в процессе восстановления родия, и произвели промывку катализатора разбавленным раствором серной кислоты (полученный катализатор обозначен как PAF-SO<sub>3</sub>H-RhNPs-SA). Площадь поверхности катализатора после промывки увеличилась до 411 м<sup>2</sup>/г, что превышает значение площади поверхности также и исходного материала. По всей видимости, серная кислота способствовала вымыванию возможных примесей в PAF-SO<sub>3</sub>H, остающихся в материале в ходе синтеза и модификации. Согласно данным ИК-спектроскопии (рис. 6), после промывки в спектре катализатора исчезает полоса около 870 см<sup>-1</sup> и снижается интенсивность полосы при 1470–1500 см<sup>-1</sup>, что, согласно литературным данным [28], может свидетельствовать об удалении соединений, содержащих связи В–О, например, тетрабората натрия.



**Рис. 5.** Зависимость выхода альдегидов в реакции гидроформилирования гексена-1 от давления синтез-газа при T = 110°C (левый график) и температуры при давлении 4.0 МПа (правый график) на катализаторе PAF-Im-RhNPs.

Условия: катализатор — 20 мг, гексен-1 — 0.3 мл (0.0024 моль), толуол — 2.7 мл, 3 ч, синтез-газ (CO : H<sub>2</sub> = 1 : 1).



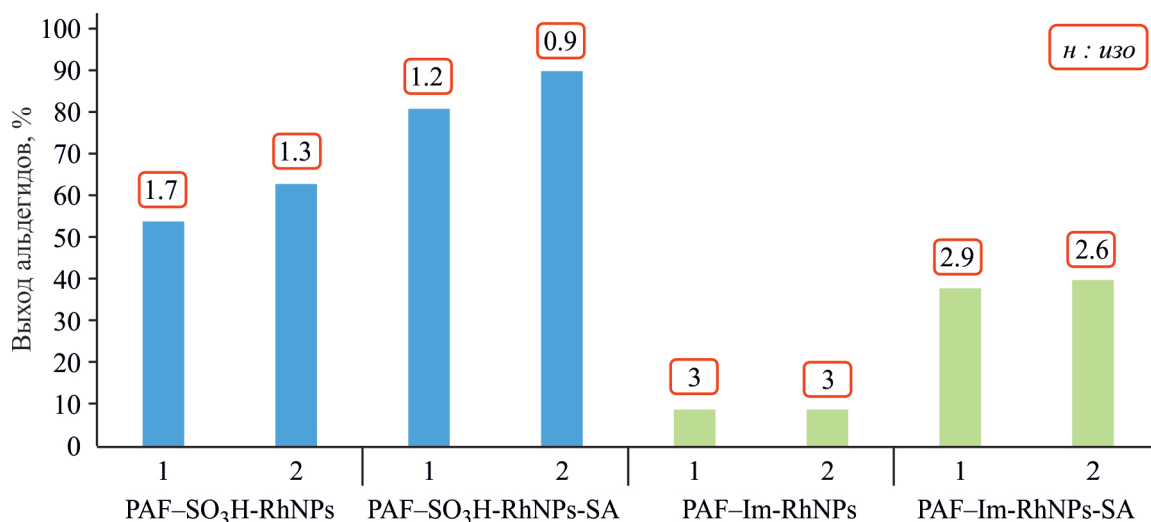
**Рис. 6.** ИК-спектры катализаторов PAF-SO<sub>3</sub>H-RhNPs и PAF-SO<sub>3</sub>H-RhNPs-SA (катализатор PAF-SO<sub>3</sub>H-RhNPs до и после промывки серной кислотой).

Катализатор PAF-Im-RhNPs был промыт серной кислотой аналогичным образом (полученный образец обозначен как PAF-Im-RhNPs-SA). Массовая доля родия снизилась с 4.2 до 1.7%; при этом каталитическая активность в гидроформилировании гексена-1 возросла (рис. 7): по-видимому, вымывающийся при обработке серной кислотой родий находился в неактивной форме. Интересно, что эффект промывки серной кислотой в случае катализатора

PAF-Im-RhNPs оказался несколько иным: после данной процедуры, массовая доля родия, согласно данным АЭС ИСП, в катализаторе повысилась с 6.47 до 9.42%. Очевидно, в данном случае родий закрепился на носителе в форме, более устойчивой к кислой среде, и снижение массы борсодержащих примесей привело к увеличению доли родия в составе катализатора. Его активность по сравнению с катализатором до промывки увеличилась (рис. 8) (сравнение производили при загрузке одинаковых масс катализатора).

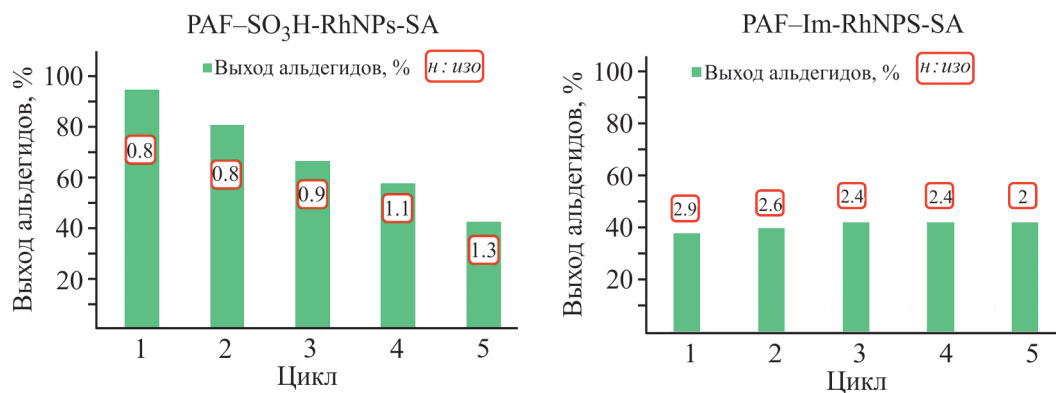
Исследование катализаторов в пяти последовательных циклах показало, что стабильность промытого кислотой катализатора PAF-SO<sub>3</sub>H-RhNPs-SA ухудшилась относительно PAF-SO<sub>3</sub>H-RhNPs (рис. 8): выход целевых альдегидов постепенно снижался, что согласуется с данными элементного анализа (после пятого цикла массовая доля родия составила 0.35%, вымывание около 80% родия по массе). В случае испытаний PAF-Im-RhNPs-SA снижения стабильности не произошло — в пяти последовательных опытах выходы альдегидов не уменьшались, а содержание родия после этой серии составило 8.83%, что соответствует вымыванию лишь около 6% активного металла.

**Физико-химические исследования катализаторов.** Появившиеся в ИК-спектре катализатора PAF-SO<sub>3</sub>-PhNPs-SA после нанесения родия сигналы при 1190–1250 см<sup>-1</sup> и 1035–1055 см<sup>-1</sup> могут соответствовать депротонированным сульфогруппам [29]: их появление может объясняться как взаимодействием с боргидридом натрия, так и с катионами Rh<sup>3+</sup> (рис. 9). Процедура промывки серной кисло-



**Рис. 7.** Сравнение активности катализаторов PAF-SO<sub>3</sub>H-RhNPs и PAF-Im-RhNPs до и после промывки серной кислотой при многократном использовании в гидроформилировании гексена-1.

Условия: катализатор — 30 мг, толуол — 2.5 мл, гексен-1 — 0.3 мл (0.0024 моль), 110°C, CO : H<sub>2</sub> = 1 : 1, 4.0 МПа, 1 ч.



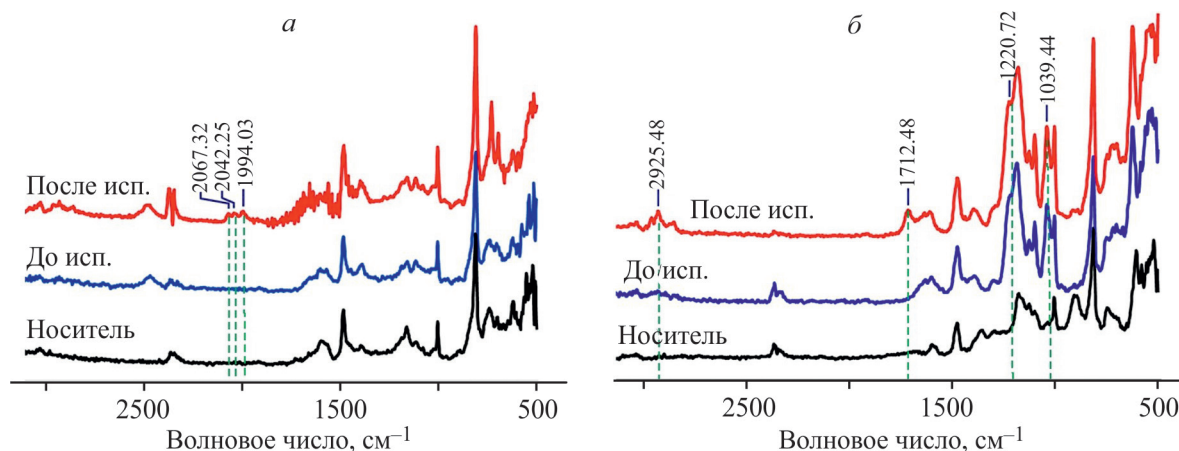
**Рис. 8.** Гидроформилирование гексена-1, 110°C, 4.0 МПа (CO/H<sub>2</sub>), 1 ч, левый график: PAF-SO<sub>3</sub>H-RhNPs-SA 100 мг, толуол — 1.8 мл, гексен-1 — 1.0 мл (0.008 моль); правый график: PAF-SO<sub>3</sub>-Im-SA, 30 мг, толуол — 2.5 мл, гексен-1 — 0.3 мл (0.0024 моль).

той не приводит к полному исчезновению данных сигналов. Таким образом, наиболее вероятно, что в катализаторе по крайней мере часть сульфогрупп содержится в анионной форме. После пяти последовательных реакций значительных изменений в ИК-спектре катализатора также не наблюдается, однако, можно отметить появление полос при 2800–3000 см<sup>-1</sup> и 1650–1750 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют метиленовым и карбонильным группам продуктов реакции гидроформилирования — альдегидов С7 — что свидетельствует об их частичной сорбции на поверхности катализатора. В спектре катализатора PAF-Im-RhNPs-SA после многократного использования, в отличие от PAF-SO<sub>3</sub>H-RhNPs-SA, присутствуют полосы в области 1990–2100 см<sup>-1</sup>, характерные для СО в координационной сфере родия [30, 31]. Согласно общепринятым представлениям, активными в гидроформилировании являются гидридокарбонильные комплексы родия. Появление указанных полос в спектре PAF-Im-RhNPs-SA хорошо согласуется с данными элементного

анализа, которые свидетельствуют о более эффективном удерживании родия в составе катализатора на основе PAF с метилимидазольными группами. Вероятно, в случае PAF-Im-RhNPs-SA имеет место более прочная связь между активными родиевыми центрами и поверхностью полимерного материала. После использования в пяти циклах, вид ИК-спектра катализатора PAF-SO<sub>3</sub>-RhNPs-SA практически не изменился.

Катализаторы после промывки серной кислотой были проанализированы методами ПЭМ и РФЭС. В обоих случаях на изображениях ПЭМ хорошо видны наночастицы, но их размеры существенно различаются: если в катализаторе PAF-Im-RhNPs-SA средний диаметр частиц составляет около 4.4 нм, то для катализатора PAF-SO<sub>3</sub>H-RhNPs-SA эта величина оценивается в 2.8 нм (рис. 10).

Данные РФЭС (рис. 11) указывают на то, что в обоих случаях родий находится не только в степени окисления 0 в составе наночастиц (Rh 3d<sup>5/2</sup> 307.3–307.6 эВ), но также и в окисленной форме (Rh

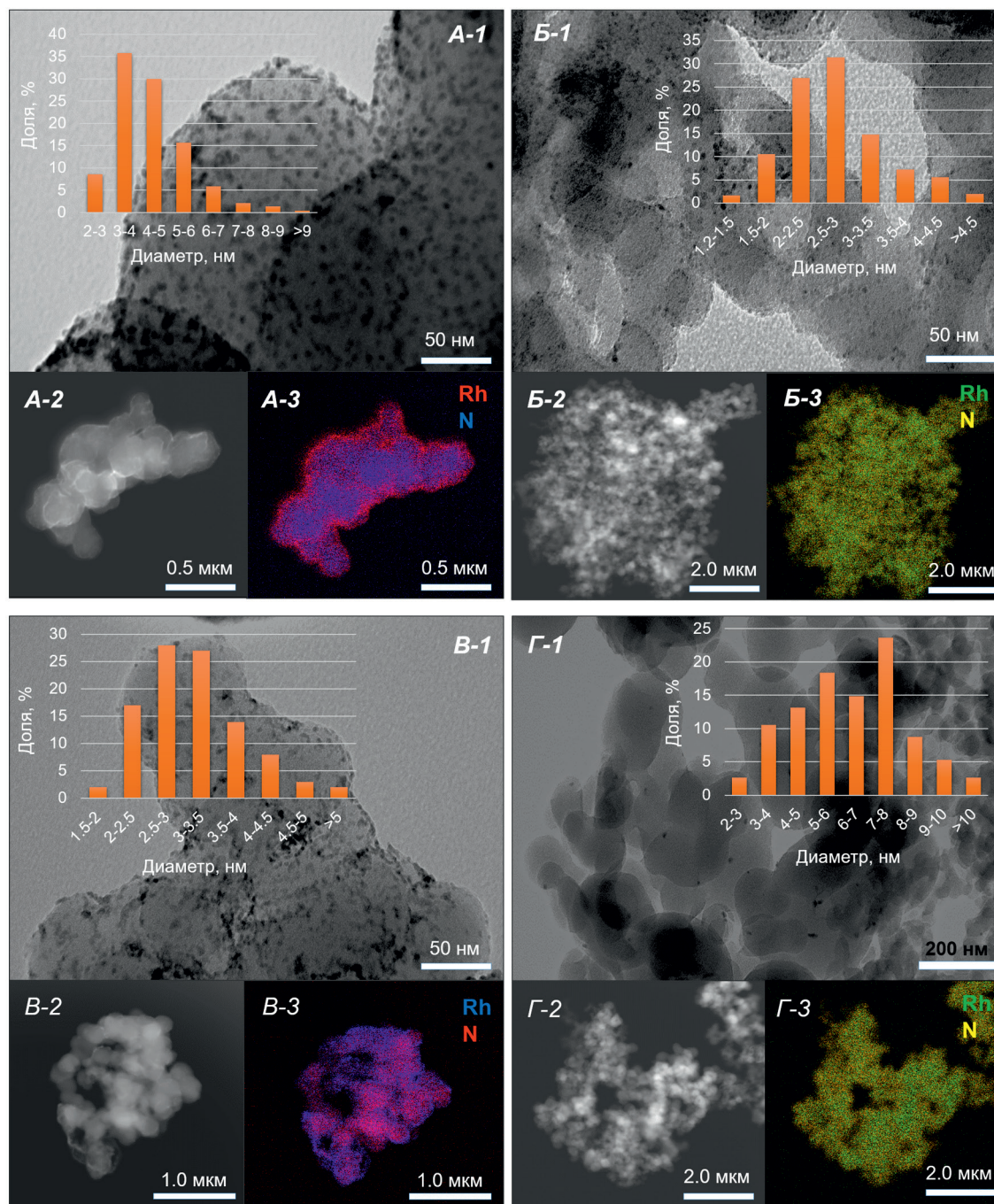


**Рис. 9.** ИК-спектры катализаторов: а — носитель, PAF-Im<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> и PAF-Im-RhNPs-SA до и после использования; б — носитель, PAF-SO<sub>3</sub>H и PAF-SO<sub>3</sub>-RhNPs-SA до и после использования.

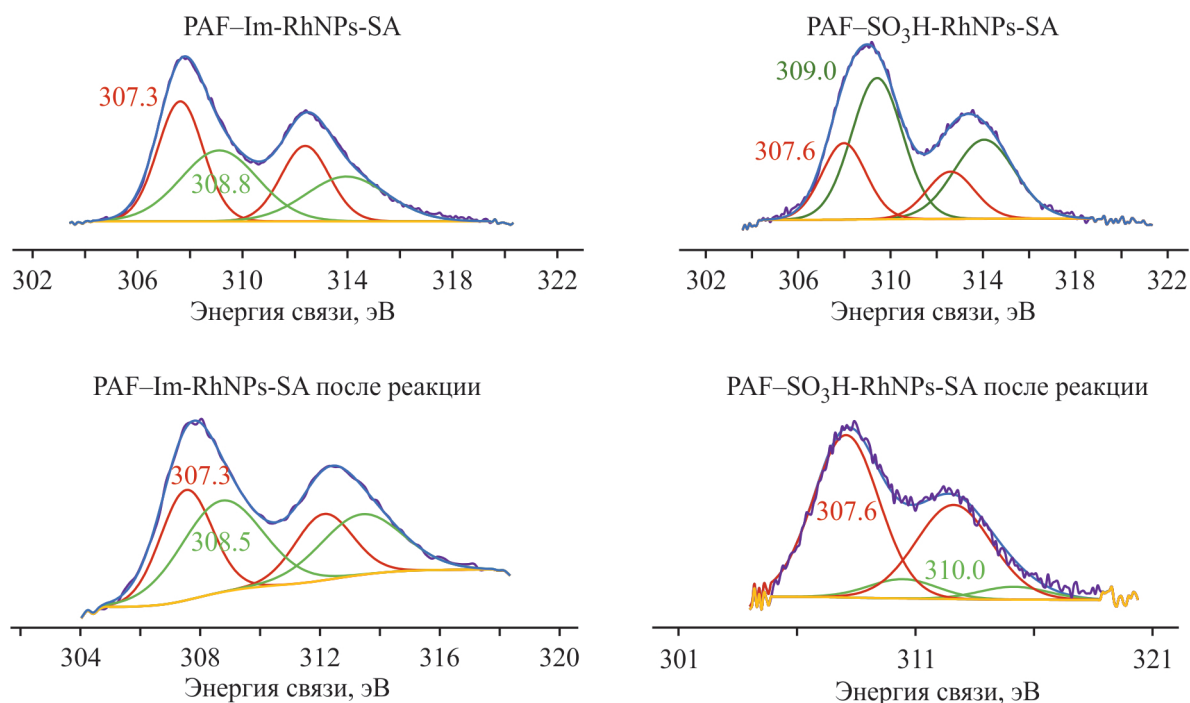
$3d^{5/2}$  308.8–309.0 эВ), однако для катализатора PAF–Im-RhNPs-SA доля родия в степени окисления 0 оказалась выше (около 50%), чем для катализатора PAF–SO<sub>3</sub>H-RhNPs-SA (около 32%). Возможно, наличие анионных сульфогрупп в составе последнего стабилизирует родий в степени окисления +3, который закрепился на носителе на стадии пропитки

раствором RhCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O и не полностью восстановился боргидридом натрия.

Согласно данным ПЭМ, снижение массовой доли родия в катализаторе PAF–SO<sub>3</sub>H-RhNPs-SA после пяти циклов гидроформилирования сопровождалось сокращением количества и увеличением среднего размера наночастиц (до 5.9 нм) (рис. 10, Г); при этом



**Рис. 10.** Снимки просвечивающей электронной микроскопии (1), распределение частиц по размеру, сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (2), элементное картирование (3): с буквой (А) — для PAF–Im-RhNPs-SA; с буквой (Б) — для PAF–SO<sub>3</sub>H-RhNPs-SA; с буквой (В) — для PAF–Im-RhNPs-SA после использования в 5 циклах; буквой (Г) — для PAF–SO<sub>3</sub>H-RhNPs-SA после использования в 5 циклах.



**Рис. 11.** Фрагменты РФЭ-спектров катализаторов до и после использования в пяти последовательных опытах по гидроформилированию гексена-1.

данные РФЭС указывают на то, что доля родия в степени окисления 0 на поверхности катализатора существенно увеличилась (с 32 до 89%) (рис. 11), т. е., родий остался в катализаторе преимущественно в форме крупных наночастиц, тогда как положительно заряженные частицы оказались в большей степени подвержены вымыванию. Структура катализатора PAF-Im-RhNPs-SA, согласно данным ПЭМ (рис. 10, *A* и *B*) и РФЭС (рис. 11), после пяти циклов изменилась значительно меньше — средний размер наночастиц уменьшился с 4.4 до 3.1 нм, в нем по-прежнему присутствуют полосы  $Rh^0$  и  $Rh^{\delta+}$  сопоставимой интенсивности.

Таким образом, продемонстрированы различия в функционировании анионной и катионной групп в процессах стабилизации родия в структуре твердого носителя; установлено, что имидазольная группа лучше стабилизирует родиевые наночастицы, чем сульфогруппа, что положительно сказывается на стабильности работы катализатора гидроформилирования при многократных применениях.

## ВЫВОДЫ

В данной работе на основе модифицированных PAF, содержащих положительно ( $-Im^+Cl^-$ ) и отрицательно ( $-SO_3H$ ) заряженные группы, получены и охарактеризованы новые бесфосфорные катализаторы гидроформилирования. Дополнительная про-

мывка получаемых катализаторов раствором серной кислоты привела к удалению остаточных реагентов из материала, в результате чего наблюдалось повышение активности катализаторов в гидроформилировании гексена-1. С применением физико-химических методов анализа (ИК-спектроскопия, РФЭС, ПЭМ, элементный анализ) установлено, что имидазольные группы в большей степени стабилизируют родий в форме наночастиц, что приводит к лучшей стабильности катализатора и удерживанию металла при повторных использованиях в каталитических испытаниях.

## 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 теме.

## ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Ван Ханлинь — выполнение синтеза катализаторов и проведение каталитических экспериментов

по гидроформилированию; М. В. Ненашева — разработка методик качественного и количественного анализа методом ГЖХ, интерпретация данных физико-химического анализа катализаторов; К. А. Чердниченко — проведение исследования методом просвечивающей электронной микроскопии и интерпретация результатов анализа; Л. А. Куликов — синтез носителя PAF-30 и носителей, модифицированных функциональными группами; А. В. Акопян — интерпретация и обсуждение полученных экспериментальных данных; Д. Н. Горбунов — написание оригинального текста статьи, графическое оформление, интерпретация экспериментальных результатов.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ван Ханлинь, аспирант

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

Ненашева Мария Владимировна, к.х.н.

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

Чердниченко Кирилл Алексеевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1868-8232>

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. 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. P. 510.  
<https://doi.org/10.3390/catal10050510>
3. 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. № 10. P. 2630–2658.  
<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.07.020>
4. 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. N 1. P. 1–14.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544121010011>]
5. Pittman C.U., Hirao A. Hydroformylation catalyzed by cis-chelated rhodium complexes. Extension to polymer-anchored cis-chelated rhodium catalysts // *J. Org. Chem.* 1978. V. 43. N 4. P. 640–646.  
<https://doi.org/10.1021/jo00398a026>
6. Andersson C., Nikitidis A., Hjortkjær J., Heinrich B. Continuous liquid-phase hydroformylation of 1-hexene with a poly-TRIM bound rhodium-phosphine complex // *Appl. Catal. A: Gen.* 1993. V. 96. N 2. P. 345–354.  
[https://doi.org/10.1016/0926-860X\(90\)80021-6](https://doi.org/10.1016/0926-860X(90)80021-6)
7. Pilaski M., Artz J., Islam H.-U., Beale A.M., Palkovits R. N-containing covalent organic frameworks as supports for rhodium as transition-metal catalysts in hydroformylation reactions // *Microporous and Mesoporous Mat.* 2016. V. 227. P. 219–227.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.03.010>
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.* 1985. V. 19. N 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. Li T., Chen F., Lang R., Wang H., Su Y., Qiao B., Wang A., Zhang T. Styrene Hydroformylation with in situ hydrogen: regioselectivity control by coupling with the low-temperature water–gas shift reaction // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. N 19. P. 7430–7434.  
<https://doi.org/10.1002/anie.202000998>
10. Lang R., Li T., Matsumura D., Miao S., Ren Y., Cui Y., Tan Y., Qiao B., Li L., Wang A., Wang X., Zhang T. Hydroformylation of olefins by a rhodium single-atom catalyst with activity comparable to RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. N 52. P. 16054–16058.  
<https://doi.org/10.1002/anie.20160788511>
11. Sun Q., Wang N., Zhang T., Bai R., Mayoral A., Zhang P., Zhang Q., Terasaki O., Yu J. Zeolite-Encaged single-atom rhodium catalysts: highly-efficient hydrogen generation and shape-selective tandem hydrogenation of nitroarenes // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. N 51. P. 18570–18576.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201912367>
12. Zhang J., Sun P., Gao G., Wang J., Zhao Z., Muhammad Y., Li F. Enhancing regioselectivity via tuning the microenvironment in heterogeneous hydroformylation of olefins // *J. Catal.* 2020. V. 387. P. 196–206.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.03.032>
13. Dou X., Yan T., Qian L., Hou H., Lopez-Haro M., Marini C., Agostini G., Meira D.M., Zhang X., Zhang L., Cao Z., Liu L. Regioselective hydroformylation with subnanometre Rh clusters in MFI zeolite // *Nat. Catal.* 2024. V. 7. N 6. P. 666–677.  
<https://doi.org/10.1038/s41929-024-01155-y>

14. 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. P. 2531. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-38181-6>
15. Gorbunov D., Safronova D., Kardasheva Y., Maximov A., Rosenberg E., Karakhanov E. New heterogeneous Rh-containing catalysts immobilized on a hybrid organic-inorganic surface for hydroformylation of unsaturated compounds // *ACS Applied Materials & Interfaces.* 2018. V. 10. N 31. P. 26566–26575. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b02797>
16. 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>
17. Sun Q., Jiang M., Shen Z., Jin Y., Pan S., Wang L., Meng X., Chen W., Ding Y., Li J., Xiao F.-S. Porous organic ligands (POLs) for synthesizing highly efficient heterogeneous catalysts // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. N 80. P. 11844–11847. <https://doi.org/10.1039/C4CC03884C>
18. 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 Rh1/porous organic polymer catalysts for olefin hydroformylation // *Angew. Chem.* 2023. V. 135. N 30. e202304282. <https://doi.org/10.1002/anie.202304282>
19. Karakhanov E., Maximov A., Terenina M., Vinokurov V., Kulikov L., Makeeva D., Glotov A. Selective hydrogenation of terminal alkynes over palladium nanoparticles within the pores of amino-modified porous aromatic frameworks // *Catal. Today.* 2020. V. 357. P. 176–184. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.028>
20. Куликов Л.А., Баженова М.А., Макеева Д.А., Теренина М.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Гидрирование соединений лигнинной фракции бионефти в присутствии катализаторов на основе пористого ароматического каркаса // *Нефтехимия.* 2022. Т. 62. № 6. С. 825–836  
[Kulikov L.A., Bazhenova M.A., Makeeva D.A., Terenina M.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydrogenation of lignin bio-oil components over catalysts based on porous aromatic frameworks // *Petrol. Chemistry.* 2022. V. 62. N 9. P. 1096–1106. <https://doi.org/10.1134/S096554412209002X>]
21. Махова В.А., Куликов Л.А., Акопян А.В., Караханов Э.А. Молибденсодержащий катализатор на основе пористых ароматических каркасов в эпокси-ровании олефинов // *Наногетерогенный катализ.* 2024. Т. 9. № 1. С. 69–77. <https://doi.org/10.56304/S2414215824010064>
- [Makhova V.A., Kulikov L.A., Akopyan A.V., Karakhanov E.A. Molybdenum catalysts supported on porous aromatic frameworks in epoxidation of olefins // *Petrol. Chemistry.* 2024. V. 64. P. 492–499. <https://doi.org/10.1134/S0965544124020208>].
22. Eseva E.A., Lukashov M.O., Kulikov L.A., Grafov O.Y., Bikbaeva A.F., Akopyan A.V. Transition to carbon materials: The effect of support nature on the catalytic properties of anderson-type polyoxometalate in aerobic oxidation of sulfur-containing compounds // *Energy & Fuels.* 2023. V. 37. N 22. P. 17461–17472. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c03174>
23. Теренина М.В., Кардашева Ю.С., Куликов Л.А., Синикова Н.А., Караханов Э.А. Родийсодержащие мезопористые ароматические каркасы как катализаторы гидроформилирования непредельных соединений // *Наногетерогенный катализ.* 2022. Т. 7. № 2. С. 40–47  
[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. Chemistry.* 2022. V. 62. N 11. P. 1321–1327. <https://doi.org/10.1134/S0965544122040089>].
24. Ван Х., Ненасхева М.В., Куликов Л.А., Акопян А.В., Горбунов Д.Н. Гетерогенные фосфинсодержащие катализаторы гидроформилирования на основе модифицированных пористых органических каркасов // *Журнал прикладной химии.* 2023. Т. 96. № 3. С. 316–328  
[Wang H., Nenasheva M.V., Kulikov L.A., Akopyan A.V., Gorbunov D.N. Heterogeneous phosphine-containing hydroformylation catalysts based on modified porous organic frameworks // *Russ. J. of Appl. Chem.* 2023. V. 96. N 3. P. 342–353. <https://doi.org/10.1134/S1070427223030102>].
25. Акопян А.В., Есева Е.А., Лукашов М.О., Куликов Л.А. Молибденсодержащие катализаторы на основе пористых ароматических каркасов в качестве катализаторов окисления серосодержащих соединений // *Нефтехимия.* 2023. Т. 63. № 1. С. 20–31  
[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. Chemistry.* 2023. V. 63. N 3. P. 257–267].
26. Bazhenova M.A., Kulikov L.A., Makeeva D.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydrodeoxygenation of lignin-based compounds over ruthenium catalysts based on sulfonated porous aromatic frameworks // *Polymers.* 2023. V. 15. N 23. P. 4618. <https://doi.org/10.3390/polym15234618>
27. Zeng Y., Wang Y., Xu Y., Song Y., Zhao J., Jiang J., Jin Z. Rh nanoparticles catalyzed hydroformylation of olefins in a thermoregulated ionic liquid/organic biphasic system // *Chin. J. Catal.* 2012. V. 33. N 2–3. P. 402–406. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(11\)60371-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(11)60371-9)

28. *Kanturk A., Sari M., Piskin S.* Synthesis, crystal structure and dehydration kinetics of  $\text{NaB}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  // *Korean J. Chem. Eng.* 2008. V. 25. N 6. P. 1331–1337. <https://doi.org/10.1007/s11814-008-0218-8>
29. *Bellamy L.J.* The Infrared Spectra of Organo Sulfur Compounds in *Organic Sulfur Compounds* / Ed. N. Kharasch. New York: Pergamon, 1961. P. 47–56. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4831-9982-5.50009-9>
30. *Serna P., Yardimci D., Kistler J.D., Gates B.C.* Formation of supported rhodium clusters from mononuclear rhodium complexes controlled by the support and ligands on rhodium // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. N 3. P. 1262–1270. <https://doi.org/10.1039/C3CP53057D>
31. *Asokan C., Thang H.V., Pacchioni G., Christopher P.* Reductant composition influences the coordination of atomically dispersed Rh on anatase  $\text{TiO}_2$  // *Catal. Sci. Technol.* 2020. V. 10. N 6. P. 1597–1601. <https://doi.org/10.1039/D0CY00146E>
-