

УДК 542.97+547.313+547.56+665.9

ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ ТВЕРДОФАЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ТАНДЕМНЫХ РЕАКЦИЙ НА ОСНОВЕ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ (ОБЗОР)

© 2025 г. Ван Ханлинь¹, М. В. Ненашева¹, Д. Н. Горбунов^{1,*}

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 10.11.2025

После доработки 20.11.2025

Принята к публикации 24.11.2025

Тандемные реакции на основе гидроформилирования представляют собой альтернативный способ получения продуктов более высокого передела на основе олефинов, которые в классических вариантах синтезируют в несколько стадий. Сокращение числа стадий синтеза, требуемого оборудования и количества технологических приемов делает тандемные реакции перспективными с точки зрения разработки менее энерго- и ресурсозатратных способов синтеза широкого круга востребованных соединений. Поиск эффективных гетерогенных мультифункциональных катализаторов для тандемных реакций на основе гидроформилирования позволяет решить проблемы, связанные с отделением и рециркуляцией катализатора. В данном обзоре рассмотрены наиболее значимые примеры применения гетерогенных каталитических систем для восстановительного гидроформилирования, гидроаминометилирования, гидроформилирования–ацетализации, гидроформилирования–альдольной конденсации. Обсуждаются ключевые достижения в данной области, принципы действия мультифункциональных катализаторов, а также существующие недостатки, ограничивающие их практическое использование на данный момент.

Ключевые слова: гидроформилирование, тандемные реакции, функционализированные полимеры, однокаталитические катализаторы, иммобилизованные металлокомплексы, отделение и рециркуляция катализатора

DOI: 10.56304/S2414215825020017; EDN: ILXPVN

Реакцию гидроформилирования олефинов (рис. 1) широко используют в промышленности для синтеза альдегидов — важных интермедиатов, при дальнейшем превращении которых могут быть получены первичные спирты, карбоновые кислоты, амины, полиолы и ацетали.

На настоящий момент промышленные технологии гидроформилирования используют каталитические системы на основе растворенных металлокомплексов, таких как $\text{H}[\text{Co}(\text{CO})_4]$, $\text{H}[\text{Co}(\text{CO})(\text{PR}_3)_3]$, $\text{H}[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PR}_3)_3]$ и $\text{H}[\text{Rh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3]$, где PR_3 — лиганд фосфинового или фосфитного типа, а TPPTS (triphenylphosphine-3,3',3-trisulfonate) — водорастворимый лиганд, тринатриевая соль три-

сульфированного трифенилфосфина [1]. Процессы с использованием кобальтовых катализаторов в настоящее время сохраняют актуальность для переработки α -олефинов с длиной цепи C_{11} – C_{14} , а для гидроформилирования олефинов с длиной цепи $\leq \text{C}_6$ ключевое значение имеют технологии, основанные на применении родиевых каталитических систем. К недостаткам гомогенно-катализируемых процессов гидроформилирования следует отнести сложность выделения катализатора из реакционной среды и реализации его непрерывной рециркуляции. В промышленности для решения этой задачи используют, в основном, несколько подходов, выбор из которых зависит от типа катализатора и строения субстрата (табл. 1).

Разработка концепции катализа в двухфазной системе «жидкость–жидкость», реализованной Ruhrchemie/Rhône-Poulenc (процесс гидроформилирования пропилена, в котором в качестве катализатора используют растворимый в воде комплекс

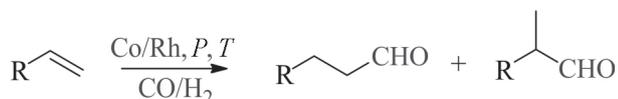


Рис. 1. Гидроформилирование олефинов.

Таблица 1. Характеристики основных промышленных процессов гидроформилирования [2]

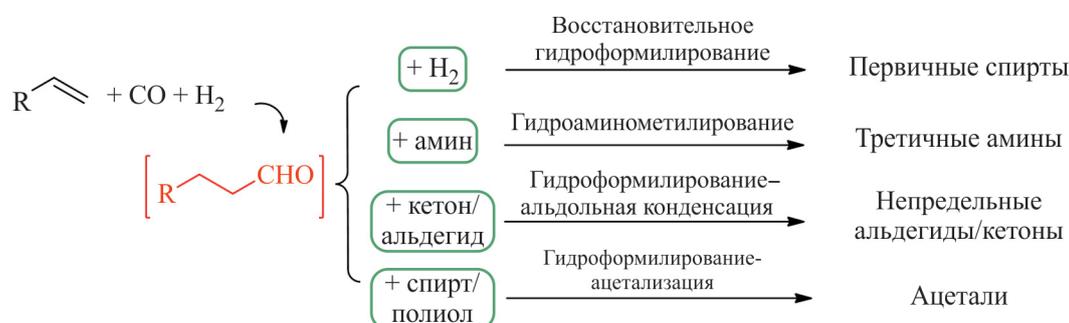
Катализатор	Субстрат	Условия	Отделение катализатора	Ограничения
$H[Co(CO)_4]$	Пропилен	20.0–30.0 МПа, 140–160°C	Окислительная декобальтизация	Сложность отделения и регенерации кобальта, побочные реакции
$H[Co(CO)(PR_3)_3]$	α -Олефины C_{11} – C_{14}	4.0–8.0 МПа, 170–190°C	Дистилляция продукта	Побочные реакции, дорогостоящий лиганд
$H[Rh(CO)(PR_3)_3]$	Пропилен	2.0–4.0 МПа, 80–120°C	Дистилляция продукта	Не подходит для олефинов $\geq C_6$
$H[Rh(CO)(TPPTS)_3]$	Пропилен	3.0–5.0 МПа, 100–130°C	Фазовое разделение	Не подходит для олефинов $\geq C_6$

Rh(I)), позволила отказаться от использования энергозатратного дистилляционного отделения альдегидов от катализатора, растворенного в высококипящем кубовом остатке, и реализовать рециркуляцию катализатора Rh/TPPTS в водной фазе [3]. Тем не менее, такой подход не может быть применен для гидроформилирования высших олефинов, так как они имеют очень низкую растворимость в воде, и, как следствие, не могут эффективно взаимодействовать с катализатором.

Уже несколько десятилетий не теряет актуальности задача поиска универсальной высокоэффективной каталитической системы для превращения субстратов с любой длиной цепи (от C_2 до C_{14} и выше), для которой могло бы быть реализовано выделение из реакционных сред с минимальными энергозатратами [2, 4]. Описаны такие решения как применение двухфазных [5–7] и терморегулируемых [8, 9] систем, а также гомогенных систем, для которых предусмотрена мембранная наночистота для разделения продуктов и каталитического комплекса [4, 10]. Однако наиболее универсальным подходом является разработка твердофазных иммобилизованных и гетерогенных катализаторов. Этой теме посвящен ряд обзоров [11–14] и наиболее интересные и перспективные с практической точки зрения

результаты достигнуты с применением катализаторов на основе пористых органических полимеров [13, 15–18]. Следует также отметить, что с развитием синтетических, инструментальных и расчетных методов исследования материалов открывается возможность изучения процессов формирования активных центров гетерогенных катализаторов, их взаимодействия с атомами носителя и функционирования в условиях катализа на молекулярном уровне. Управляемая «настройка» характеристик катализаторов, кроме того, позволяет создавать бифункциональные катализаторы, подходящие для проведения последующих превращений альдегида — интермедиата в условиях гидроформилирования в продукты более сложного строения, т. е. проводить тандемные реакции (рис. 2).

Среди тандемных реакций на основе гидроформилирования наиболее широко изучаемыми [19–21] являются восстановительное гидроформилирование (одностадийное получение первичных спиртов из олефинов) и гидроаминометилирование (получение третичных и вторичных аминов из олефинов и амина-*co*-реагента); также определенный интерес представляют реакции гидроформилирования–ацетализации, гидроформилирования–конденсации с формированием C–C-связи, изомеризации–гидро-

**Рис. 2.** Примеры тандемных реакций на основе гидроформилирования.

формилирования и метатезиса–гидроформилирования. В настоящем обзоре систематизированы и проанализированы сведения о новых твердофазных катализаторах для tandemных реакций, основанных на гидроформилировании, условиях их протекания и характеристиках процессов с их участием; подчеркнута взаимосвязь между строением и физико-химическими характеристиками катализаторов и их активностью и стабильностью.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ

Основная часть получаемых по реакции гидроформилирования альдегидов в дальнейшем преобразуется в первичные спирты [1, 22]; при этом возможны два различных пути: либо альдегиды вступают непосредственно в реакцию гидрирования до спиртов, либо сначала проводится стадия конденсации альдегидов, и спирты получают путем гидрирования ее продуктов, ненасыщенных альдегидов с длиной цепи $C_{2(n+1)}$. Таким образом, первичные спирты C_{3+} производят в две или три стадии, первой из которых является гидроформилирование. Данные спирты широко используют в синтезе пластификаторов, ПАВ, антисептических средств, лекарственных препаратов, а также в качестве растворителей [23, 24], в связи с чем разработка более экономичных методов их производства с применением tandemных процессов является чрезвычайно актуальной задачей.

Для успешного протекания tandemной реакции гидроформилирования–гидрирования, или восстановительного гидроформилирования (также встречается термин «гидрогидроксиметилирование») (рис. 3), требуются катализаторы, активные в гидрировании карбонильной группы альдегидов в присутствии синтез-газа; при этом гидрирование $C=C$ -связей является нежелательным побочным процессом, поскольку конкурирует со стадией гидроформилирования.

Используемые в промышленном гидроформилировании родий-фосфиновые и родий-фосфитные каталитические системы, как правило, неактивны в гидрировании альдегидов в условиях оксо-синтеза. Более высокую активность в этой реакции проявляют промышленные системы на основе кобальта, осо-

бенно в присутствии алкилфосфиновых лигандов: так, в процессе, разработанном компанией Shell, наблюдается одностадийное образование спиртов из олефинов в системе Co/PR_3 [25]. Недостаток данного процесса — сравнительно низкая селективность по оксопродуктам: около 10–15% олефинов гидрируются с образованием соответствующих алканов; кроме того, реакцию проводят в сравнительно жестких условиях (160–200°C, 5.0–10.0 МПа) [1]. Среди не используемых в настоящее время в промышленности типов гомогенных каталитических систем, активных в реакции восстановительного гидроформилирования, можно выделить рутениевые [26, 27] и биметаллические родий-рутениевые системы [28, 29], системы Rh/N -лиганд [30–33], родиевые системы с донорными фосфиновыми лигандами в присутствии спиртов [34, 35]. Современные исследования, посвященные разработке гетерогенных катализаторов восстановительного гидроформилирования, в основном следуют аналогичным направлениям: большинство работ посвящено кобальтовым катализаторам, в т. ч. допированным другими неактивными в гидроформилировании металлами, биметаллическим родий-кобальтовым и родий-рутениевым системам, твердым катализаторам типа Rh /третичный амин (табл. 2).

Гетерогенные катализаторы на основе кобальта требуют достаточно жестких условий ($T > 140^\circ C$, давление синтез-газа 4–7 МПа, большое количество активного металла). В ряде исследований катализатор представлял собой различные формы оксида кобальта без дополнительного носителя: так, в работе [36] восстановительное гидроформилирование октена-1 было успешно проведено на наноразмерных волокнах Co_3O_4 , а в исследовании [37] — на кубических и октаэдрических нанокристаллах, причем октаэдрические проявили существенно более высокую активность в целевом процессе. Влияние допирования оксида кобальта железом, медью и никелем на активность системы в восстановительном гидроформилировании исследовано в работе [38]: обнаружено, что сочетания железа с медью и никеля с медью наиболее эффективно способствуют образованию альдегидов и спиртов. Согласно результатам работы [40], увеличение выхода спиртов наблюдалось также в случае допирования оксида кобальта

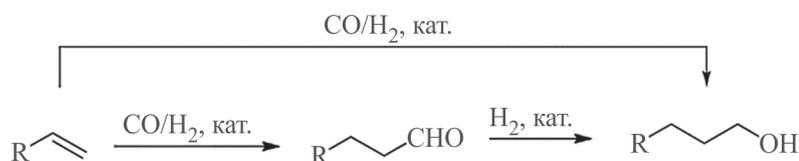


Рис. 3. Восстановительное гидроформилирование олефинов.

Таблица 2. Восстановительное гидроформилирование на различных твердофазных катализаторах

Катализатор	Условия	Субстрат	Выход спиртов	<i>n</i> : <i>изо</i>	Стабильность	Ссылка
Волокна Co ₃ O ₄	150°C, 5.5 МПа, 12 ч, S : Co = 8.3 : 1 (мольн.)	Октен-1	87%	2.3	4 цикла, снижение выхода спиртов до 33%	[36]
Октаэдрические наночастицы Co ₃ O ₄	170°C, 4.0 МПа, 12 ч, S : Co = 10.14 : 1 (мольн.)	Гептен-1	15%	н.д.	Нет данных по повторному использованию, вымывание кобальта 0.92%	[37]
FeCu–Co ₃ O ₄	150°C, 7.0 МПа, 4 ч, катализатор 144.5 мг, субстрат 15 ммоль	Октен-1	62%	0.8	Нет данных	[38]
Au/Co ₃ O ₄	140°C, 6.0 МПа, 10 ч катализатор 300 мг, субстрат 38 ммоль	Дициклопентадиен	41%	—	Показана возможность повторного использования	[39]
5% Au/Cs–Co ₃ O ₄	140°C, 4.0 МПа, 12 ч, катализатор 40 мг, субстрат 8 ммоль	Октен-1	87%	2.6	5 циклов, снижение выхода спиртов до 73%	[40]
Co ₃ O ₄ –g–C ₃ N ₄	150°C, 7.0 МПа, 4 ч, катализатор 144.5 мг, субстрат 15 ммоль	Октен-1	77%	н.д.	5 циклов, снижение выхода спиртов до 65%	[41]
CoZr-0.5	160°C, 4.0 МПа, 6 ч, S : Co = 15.7 (мольн.)	Октен-1	31%	1.5	3 цикла, снижение конверсии с 97 до 35%	[42]
Co ₂ (CO) ₈ @PPH ₃	170°C, 4.0 МПа, 12 ч, S : Co = 50 (мольн.)	Октен-1	93%	1.7	4 цикла без снижения выхода	[43]
Rh/Xanthros-SiO ₂	80°C, 5.0 МПа, 172 ч, S : Rh = 637 (мольн.)	Октен-1	67%	100%	Показана возможность повторного использования с двукратным снижением выхода	[44]
Rh/ARП ¹	80–130°C, 6.0–10.0 МПа, 20 ч, S : Rh = 1000 (мольн.)	Октен-1	До 99%	0.8	12 циклов, снижение выхода спиртов с 18 до 9%	[45]
Rh/BR-1-Me ²	80°C, 6.0 МПа, 12 ч, S : Rh = 600 (мольн.)	Октен-1	92%	1.1	5 циклов, снижение выхода спиртов с 33 до 9%	[46]
SiO–PEI-Me/Rh ³	100°C, 5.0 МПа, 4 ч, S : Rh = 360 (мольн.)	Гексен-1	7%	н.д.	4 цикла со снижением выхода спиртов до 1%	[47]
Ru ₃ /QDPOP ⁴	80°C 24 ч + 150°C 28 ч, 6.0 МПа, S : Ru = 37 (мольн.)	Гексен-1	83%	17.0	5 циклов с незначительным снижением выхода спиртов	[48]
Rh-Co/Al ₂ O ₃	70°C, 3.0 МПа CO/H ₂ , 14 ч + 140°C, 2.0 МПа H ₂ , 12 ч, S : Rh = 23 (мольн.), S : Co = 2.2 (мольн.)	Стирол	81%	2.5	Нет данных	[49]
Rh-Co/g-CN	100°C 7 ч + 170°C 9 ч, 6.0 МПа, S : Rh = 28900, S : Co = 513 (мольн.)	Стирол	88%	1.2	5 циклов, снижение выхода спиртов до 82%	[50]
Rh/P-PIP ⁵ + Ru-N-PIPs	130°C, 2.0 МПа, 5 ч, S : Rh = 1500 (мольн.), S : Ru = 180 (мольн.)	Гексен-1	90%	38.6	Незначительное снижение выхода спиртов за 48 ч работы проточного реактора	[51]

¹ APPII — азотсодержащий полимер

² BR-1-Me — силикагель с привитым метилированным полиаллиламином

³ SiO-PEI-Me — гибридный материал на основе 3-хлорпропилтриэтоксисилана и полиэтиленimina

⁴ QDPOP — пористый органический полимер, полученный сополимеризацией фосфин-имидазольного винильного мономера с дивинилбензолом

⁵ PIPs — азотсодержащие полимеры

цезием и нанесения на его поверхность наночастиц золота, причем наиболее активный катализатор был получен с использованием обеих модификаций. Кроме того, он проявил сравнительно высокую стабильность при многократном использовании в восстановительном гидроформилировании октена-1. На допированном золотом оксиде кобальта было проведено восстановительное гидроформилирование дициклопентадиена с образованием диола, который может быть использован в качестве мономера в синтезе различных пластиков [39], при этом в систему дополнительно добавляли трифенилфосфин.

Катализатор, синтезированный в работе [41], представлял собой композит из оксида кобальта и графитоподобного нитрида углерода (g-CN). Он проявил достаточно высокую активность в гидроформилировании октена-1: авторы [41] сообщают, что полученное значение TOF (turnover frequency, число оборотов реакции, ч⁻¹) образования спиртов (16 ч⁻¹) превышает соответствующие показатели других катализаторов на основе оксида кобальта. Отмечается, что взаимодействие между g-CN и оксидом кобальта промотирует восстановление кобальта до Co⁰ в условиях реакции, что может способствовать образованию активных гидридокарбонильных комплексов.

В исследовании [42] нитрат кобальта наносили на аморфный фосфат циркония, полученный материал прокаливали и восстанавливали. Однако согласно данным физико-химических методов анализа, кобальт в синтезированных катализаторах оставался в окисленной форме. В зависимости от соотношения ZrOCl₂ и дигидрофосфата аммония, использованных при синтезе аморфного фосфата циркония, катализаторы обладали различной активностью в гидрировании альдегидов: при более высоких значениях этого соотношения достигалась высокая селективность реакции по альдегидам (> 90%), тогда как в случае более низких соотношений образовывалось около 20–30% спиртов. При этом снижение данного соотношения приводило к существенному вымыванию кобальта: вероятно, активность системы в гидрировании альдегидов обеспечивалась кобальтовыми комплексами в растворе.

Один из наиболее перспективных классов гетерогенных родиевых катализаторов — катализаторы на основе пористых органических полимеров (POPs), синтезируемых из винилфосфинов и винилфосфитов [13, 15]. Они характеризуются высокой региоселективностью и стабильностью; сообщается о пилотной установке гидроформилирования этилена с использованием катализатора такого типа, рассчитанной на производительность около 50 тыс. т в год [16]. В исследовании [43] аналогичный подход был

использован для синтеза кобальтового катализатора восстановительного гидроформилирования. Кобальт наносили на фосфиновый полимер в форме диоктакарбонила кобальта Co₂(CO)₈. Полученный катализатор обеспечивал высокие выходы спиртов C₉ в восстановительном гидроформилировании октена-1 (>90%) и продемонстрировал стабильную работу в четырех последовательных опытах.

Комплексы родия являются наиболее активными катализаторами реакции гидроформилирования и функционируют в значительно более мягких условиях по сравнению с кобальтовыми катализаторами [52], в связи с чем большинство исследований, посвященных разработке гетерогенных катализаторов оксосинтеза, направлены на создание монометаллических родиевых катализаторов [12]; часто с целью увеличения активности и региоселективности катализатора, а также для эффективного удерживания родия в таких исследованиях используют фосфиновые и фосфитные лиганды, различными способами закрепленные в структуре гетерогенного носителя [53]. Тем не менее, такие катализаторы в большинстве случаев неактивны в гидрировании альдегидов до спиртов в присутствии синтез-газа. В качестве исключения следует упомянуть работу группы van Leeuwen, опубликованную в 2001 г. [44], в рамках которой комплекс родия с бидентатным фосфиновым лигандом Xantphos ((9,9-диметил-9Н-ксантен-4,5-диил)бис(дифенилфосфин)) был закреплен на поверхности силикагеля. Образование нонанола-1 с выходом более 60% потребовало увеличения времени реакции до 172 ч; при этом наблюдалась характерная для системы Rh/Xantphos высокая региоселективность по альдегиду и спирту нормального строения.

Существенно чаще при разработке монометаллических родиевых катализаторов восстановительного гидроформилирования исследователи основываются на высокой активности в данной реакции систем типа Rh/третичный амин [33]. Такие системы известны с 70-х гг. прошлого века [54, 55]. Множество исследований посвящено изучению закономерностей их функционирования [30, 32], различным способам их рециркуляции [56–59], а также и применению в восстановительном гидроформилировании широкого круга субстратов от этилена до ненасыщенных триглицеридов [59–62]. Уже в 1974 г. появилось первое сообщение о возможности создания твердых катализаторов данного типа на основе азотсодержащих полимеров [55]. Последующие исследования, относящиеся к 1980–1990 гг. [63–66], подтвердили, что такие катализаторы в ряде случаев характеризуются сравнительно высокой стабильностью [65], а также могут быть использо-

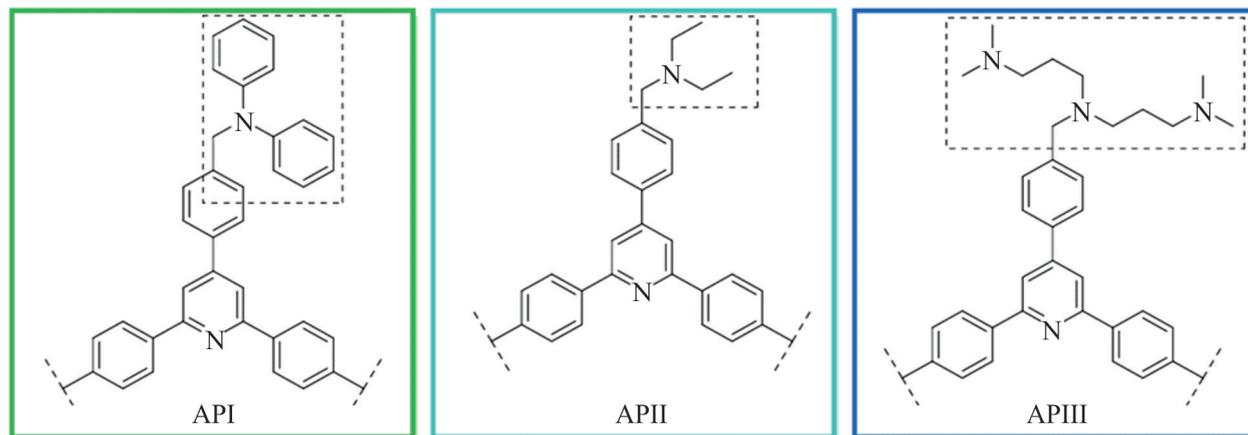


Рис. 4. Структура полимерных носителей, использованных для синтеза катализаторов восстановительного гидроформилирования [45].

ваны в восстановительном гидроформилировании в условиях реакции водяного газа [66]. В 2025 г., на новом витке интереса к восстановительному гидроформилированию в системах Rh/NEt₃, в работе группы Vorholt были получены новые азотсодержащие полимерные катализаторы этого типа [45]. Структуры полимеров, синтезированных в данной работе, приведены на рис. 4. Катализаторы формировали *in situ* из полимеров и родиевого прекурсора Rh(acac)(CO)₂. Наиболее высокие выходы спиртов были получены при использовании полимера APIII, характеризующегося высокой плотностью аминогрупп с достаточной основностью (ранее для гомогенных систем была показана важная роль данных факторов в определении активности системы в гидрировании альдегидов [30, 32, 55]). Образование целевых спиртов C₉ в гидроформилировании октена-1 наблюдали в 12 последовательных опытах, что, несмотря на некоторое снижение выходов, указывает на достаточно высокую стабильность для бесфосфорного родиевого катализатора.

Работы нашей группы [46, 47] посвящены созданию катализаторов типа Rh/третичный амин на основе гибридных полимерно-силикатных материалов, сочетающих в себе прочность неорганической подложки и высокую концентрацию аминогрупп. Ранее были опубликованы данные о получении родиевых катализаторов на основе силикагеля, в которых его поверхность модифицировали низкомолекулярными азотсодержащими фрагментами [67, 68] либо пропитывали аминами [69]; однако об успешных испытаниях данных катализаторов в сериях последовательных опытов не сообщалось. Мы предположили, что более высокой стабильности будет способствовать наличие в катализаторе фрагментов полиэтиленимина и полиаллиламина, которые также будут создавать микроокружение родия, необходимое для протекания восстановительного гидроформилирования. В работе [46] новые катализаторы были синтезированы на основе материалов BP-1 и WP-1 (материалы представляют собой силикагель с закрепленным на поверхности полиаллиламином

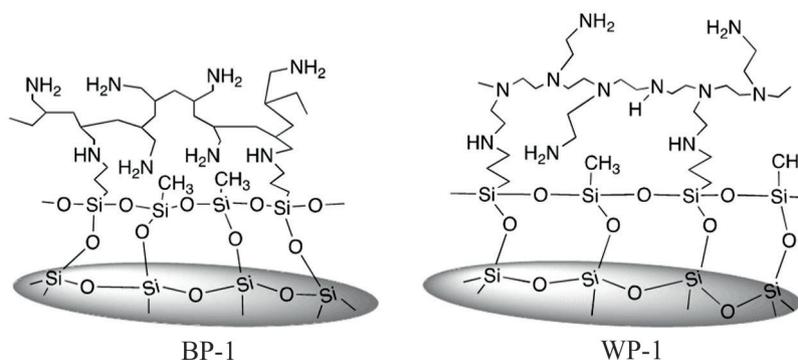


Рис. 5. Гибридные материалы, использованные для создания твердофазных катализаторов восстановительного гидроформилирования [46].

или полиэтиленимином), предоставленных группой проф. E. Rosenberg, университета Монтаны (рис. 5), на которые родий наносили из раствора комплекса $Rh(acac)(CO)_2$ в дихлорметане.

Было обнаружено, что увеличения выхода спиртов в реакции восстановительного гидроформилирования октена-1 можно достичь посредством предварительного метилирования данных материалов, которое повышает концентрацию третичных аминогрупп, промотирующих гидрирование альдегидов. Наиболее активный катализатор был синтезирован на основе метилированного материала ВР-1: образование спиртов при его использовании наблюдали в нескольких последовательных циклах; при этом их выходы снижались постепенно. Согласно данным различных методов физико-химического анализа, родий содержался в катализаторе в форме комплексов Rh^{+1} как до, так и после многократного использования в восстановительном гидроформилировании.

В исследовании [47], посвященном различным возможностям применения полиэтиленимина в условиях гомогенного и гетерогенного восстановительного гидроформилирования, азотсодержащий гибридный материал SiO-PEI был синтезирован посредством взаимодействия полиэтиленимина с 3-хлорпропилтриэтоксисиланом и последующего гидролиза образовавшегося соединения. При нанесении родиевого комплекса после метилирования SiO-PEI, катализатор обладал активностью в восстановительном гидроформилировании гексена-1 в нескольких последовательных опытах, тогда как катализатор из неметилированного материала был практически неактивен в гидроформилировании в аналогичных условиях. В настоящее время продолжают исследования, направленные на повышение активности и стабильности катализаторов такого типа.

Активность монометаллических рутениевых систем в гидроформилировании, как правило, уступает активности кобальт- и родийсодержащих систем [52], однако по причине достаточно высокой активности комплексов рутения в реакциях гидрирования

[70] они часто исследуются в качестве катализаторов восстановительного гидроформилирования [22, 71]. Сообщается и о нескольких примерах гетерогенных монометаллических рутениевых катализаторов. Так, активность нанесенных на различные силикатные носители комплексов рутения с 2,2'-бипиридином в восстановительном гидроформилировании олефинов была исследована в работах [72–75]. Наилучшие результаты получены при использовании в качестве подложки silica f22 (площадь поверхности $400 \text{ м}^2/\text{г}$) — выходы спиртов достигали 40–97% ($n : \text{изо} = 1.5\text{--}1.1$) при 150°C , давлении 5.0 МПа и соотношении гексен-1 : Ru = 80 : 1 за 17 ч. Авторы визуально фиксировали вымывание рутения в раствор и не привели данных о возможности многократного использования катализаторов. Помимо 2,2'-бипиридина были испытаны и другие азотсодержащие гетероциклические основания (4,4'-диметил-2,2'-бипиридин, 2,2'-бипиридин, 1,10'-фенантролин), но выход спиртов при их использовании был значительно ниже (9–31%) [72]. В 2024 г. Zhu и др. синтезировали рутениевый катализатор $Ru_3/QDPOP$ на основе пористого органического полимера QDPOP, полученного сополимеризацией фосфин-имидазольного винильного мономера с дивинилбензолом (рис. 6) [48]. Рутений наносили на полимер в форме карбонила $Ru_3(CO)_{12}$, и, согласно данным физико-химических методов анализа, в структуре катализатора он также содержался в виде тримерных комплексов со средним межатомным расстоянием 2.62 \AA . В ходе каталитических испытаний по восстановительному гидроформилированию гексена-1 было обнаружено, что для синтеза спиртов C_7 с высокими выходами оптимален двухтемпературный режим. На первом этапе, во время конкурирования реакций гидроформилирования и гидрирования связи $C=C$, образованию оксигенатов способствуют более низкие температуры ($70\text{--}80^\circ\text{C}$), тогда как при температуре 130°C в смеси обнаруживается более 40% гексана. При этом на этапе гидрирования альдегидов более предпочтительны температуры $130\text{--}150^\circ\text{C}$.

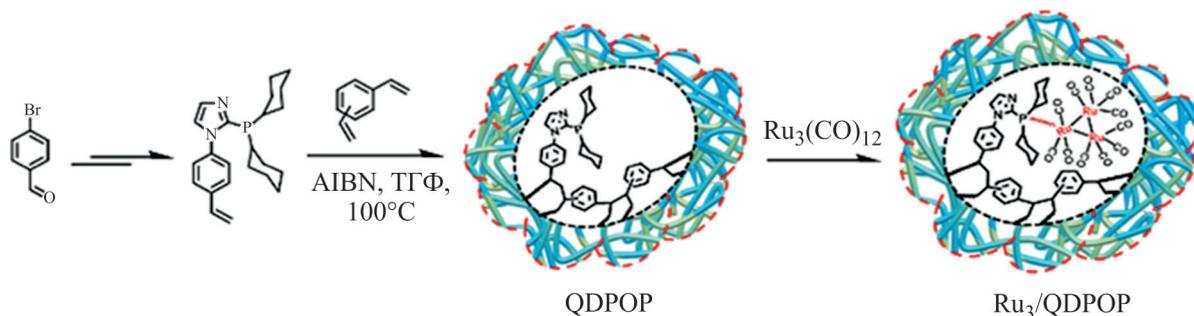


Рис. 6. Синтез катализатора $Ru_3/QDPOP$ [48]. Голубой цвет — полимерная оболочка.

Катализатор имел достаточно высокую стабильность, а также обеспечивал региоселективность реакции (соотношение *n* : *изо* при высоких выходах в ряде опытов превышало 20 : 1). Авторы наблюдали превращение интернальных гексенов, образовавшихся в результате изомеризации гексена-1, в гептанол-1: таким образом, была реализована последовательность реакций «изомеризация–гидроформилирование–гидрирование».

Совмещение высокой активности соединений родия в гидроформилировании и гидрирующей активности в присутствии синтез-газа, свойственной кобальтовым и рутениевым катализаторам, возможно при использовании биметаллических систем. В работах 1990-х гг. были получены и исследованы родий-кобальтовые катализаторы на основе смолы Dowex, содержащей третичные аминогруппы [76–78], а также на основе неорганических материалов, таких как оксид алюминия и кремния, силикат магния и цеолиты [69]. В опубликованной в 2023 г. работе [50] в качестве носителя использовали графитоподобный нитрид углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$). Были получены монометаллические кобальтовый и родиевый, а также биметаллический катализаторы; при этом в тандемной реакции наиболее активным оказался именно последний, хотя образование фенолпропанолов из стирола наблюдалось во всех случаях. Биметаллический катализатор содержал отдельные наночастицы Co (около 20 нм) и Rh (<1 нм). Авторы [50] предполагают, что активными формами в обеих реакциях являются образующиеся на поверхности наночастиц гидридокарбонильные комплексы; при этом активность в гидроформилировании в основном обеспечивается комплексами родия, а в гидрировании альдегида — комплексами обоих металлов в приблизительно равной степени. Наиболее эффективным оказался режим с изменением температуры: если первые 7 ч реакции проводили при 100°C, а последние 9 — при 170°C, удавалось достичь выхода спиртов 88%. Выход спиртов на этом уровне сохранялся в пяти последовательных реакциях. Для обеспечения эффективной работы родий-кобальтового катализатора на основе оксида алюминия в синтезе

фенилпропанолов из стирола процесс проводили с изменением условий [49]: первый этап реакции — гидроформилирование — производили в атмосфере синтез-газа (70°C), а дальнейшее гидрирование — в атмосфере водорода при повышении температуры до 140°C. Несколько меньшую активность в данном режиме продемонстрировали аналогичные родий-никелевый и родий-рутениевый катализаторы.

В работах [51, 79] биметаллические родий-рутениевые системы для восстановительного гидроформилирования содержали по два отдельных катализатора. Для газофазного превращения пропилена в бутанол-1 использовали катализатор гидроформилирования с комплексом Rh/Sulfoxantphos (сульфированное производное лиганда Xantphos, 9,9-dimethyl-9H-xanthene-4,5-diyl)bis(diphenylphosphane), иммобилизованном в нанесенной на SiO₂ ионной жидкости и катализатор гидрирования с нанесенным на SiO₂ рутениевым катализатором Шво (рутенийорганическое соединение C₆₂H₄₂O₆Ru₂): выход бутанолов составил около 13% с соотношением *n* : *изо* = 7 : 1 [79]. В недавно опубликованном исследовании [51] оба катализатора были синтезированы на основе азотсодержащих полимеров (рис. 7): родиевый катализатор гидроформилирования Rh/P-PIPs также содержал закрепленный за счет ионных взаимодействий лиганд Sulfoxantphos, который связывался с винилимидазолиевым мономером перед стадией полимеризации, а катализатор гидрирования альдегидов Ru/N-PIPs — гетерогенизированный катализатор Шво. Система была протестирована в восстановительном гидроформилировании гексена-1 в двух режимах: в виде механической смеси в автоклаве и в виде двух последовательных слоев в проточном реакторе; в обоих случаях наблюдалось образование целевых спиртов. В проточном режиме система достаточно стабильно функционировала в течение 48 ч. Также наблюдалась высокая региоселективность стадии гидроформилирования, обусловленная действием бидентатного фосфинового лиганда.

В рамках исследований, направленных на вовлечение диоксида углерода в синтез ценных нефте-

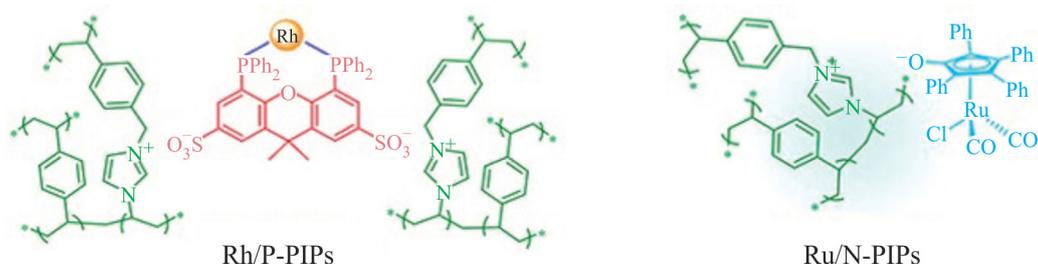


Рис. 7. Структура катализаторов Rh/P-PIPs и Ru/N-PIPs [51].

химических продуктов, следует упомянуть серию работ Е. Kondratenko и др., в которых восстановительное гидроформилирование этилена проводили на катализаторах типа Au/TiO₂ и Au/SiO₂ в условиях обратной реакции водяного газа: необходимый для стадии гидроформилирования СО образовывался *in situ* из CO₂ и водорода [80–82]. Золото содержалось в катализаторах в форме наночастиц, размер которых оказывал влияние на селективность реакции; также она увеличивалась при допировании катализаторов ионами калия. Кроме того, предположительно восстановительное гидроформилирование является одной из стадий процесса прямого синтеза спиртов из CO₂ [83].

ГИДРОАМИНОМЕТИЛИРОВАНИЕ

Амины — класс химических соединений, имеющих широкое практическое применение. В зависимости от строения амины могут быть использованы для получения агрохимикатов, растворителей, красителей, мономеров, биологически активных соединений, а также для создания функциональных материалов [84]. Классические промышленные и малотоннажные способы синтеза аминов, как правило, включают несколько отдельных стадий. Гидроаминометилирование олефинов рассматривается как альтернативный одностадийный способ получения аминов, характеризующийся высокой атомной эффективностью. Процесс представляет собой последовательность трех реакций: гидроформилирования олефина, взаимодействия полученного альдегида со вторичным или первичным амином с образованием енамина или имина, соответственно, и последующего восстановления образовавшегося ненасыщенного соединения до нового амина-продукта (рис. 8).

Для эффективной реализации процесса требуется разработка мультифункциональных катализаторов, обеспечивающих высокую скорость и селективность реакции. Работы до 2018 г. подробно освещены в обзоре [84]; наилучшей эффективностью

в гидроаминометилировании обладают родиевые каталитические системы, однако в последние годы возрастает количество работ, посвященных исследованию рутениевых и кобальтовых катализаторов в гидроаминометилировании. Кроме того, ведется поиск активных и стабильных твердофазных катализаторов [85]. В табл. 3 систематизированы сведения о родиевых твердофазных катализаторах гидроаминометилирования.

В работах [86, 87] родий закреплялся на неорганических носителях посредством ионного обмена, без участия органических лигандов. На основе титаносиликата ETS-10 таким образом удалось синтезировать достаточно стабильный и активный родиевый катализатор гидроаминометилирования с массовым содержанием родия 3.2% [86]. Вымывание родия зафиксировано не было. Катализатор, синтезированный из гидроксипатита, характеризовался более высокой селективностью по аминам нормального строения, однако несколько меньшей стабильностью [87]. Процедура закрепления родия на оксиде титана при помощи пропитки с последующим гидролизом была реализована в работе [88]: методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии *ex situ* и *in situ* установлено, что родий в катализаторе координирован атомами кислорода; в условиях реакции гидроаминометилирования агрегации родия не наблюдалось. Показана возможность повторного использования катализатора.

Авторы исследования [97] наносили родий из раствора трихлорида на углеродные нановолокна под действием ультразвука. Полученный катализатор использовали в двухстадийном «one-pot» синтезе аминов под действием микроволнового излучения: на первой стадии проводили гидроформилирование олефина в атмосфере синтез-газа (120°C, 4 МПа, 2 ч), а на второй, после добавления амина — восстановительное аминирование полученных альдегидов в атмосфере водорода. (80°C, 2.0 МПа, 2 ч). По данной процедуре удалось получить вторичные и третичные амины из аммиака (выход вторичного

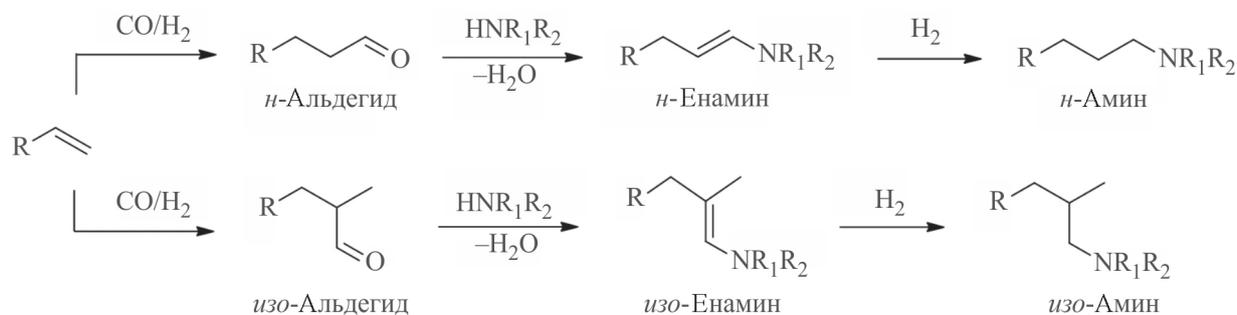


Рис. 8. Гидроаминометилирование олефинов.

Таблица 3. Гидроаминометилирование на твердофазных родиевых катализаторах

Олефин (S:Rh, мольн)	Амин	Катализатор	T, °C	P, МПа (CO : H ₂ об.)	t, ч	Выход аминов, %	n : iso	Стабильность	Ссылка
Гексен-1 (2550 : 1)	Пирролидин	Rh-ETS-10 ¹	100	6.75 (1 : 4)	4	95	1.0	4 цикла без снижения выхода аминов	[86]
Гексен-1 (1120 : 1)	Диметиламин	0.5Rh ¹ /НАР ²	120	4.0 (1 : 3)	12	93	2.2	3 цикла, снижение выхода аминов с 93 до 47%	[87]
Гексен-1 (1540 : 1)	Пиперидин	Rh ¹ /P25 ³	110	5.33 (1 : 3)	12	76	2.3	3 цикла, снижение конверсии пиперидина с 78 до 65%	[88]
Гексен-1 (2750 : 1)	Морфолин	Rh-HMS-F	120	6.75 (1 : 4)	10	73	1.8	5 циклов, снижение выхода аминов с 65 до 60%	[89]
Этилен	Диметиламин	Rh-Xantphos/ [MIMMIM] [NTf ₂]/PBSAC ⁴	120	1.0 (1 : 2)	0.0022	70	—	В проточном режиме, снижение выхода амина с 75 до 60% после 200 ч, затем стабилизация выхода до 432 ч	[90]
Стирол (500 : 1)	Морфолин	Rh/NHC-Fe ₃ O ₄	80	6.9 (1 : 1)	16	98	<0.1	4 цикла без снижения выхода	[91]
Октен-1 (2000 : 1)	Диметиламин	BP-1-DRBA-Rh ⁵	120	4.0 (1 : 1)	5	84	1.5	4 цикла, снижение выхода аминов с 76 до 54%	[92]
Стирол (160 : 1)	Анилин	Rh@BCNP ⁶	80	4.0 (1 : 1)	5	87	9.0	6 циклов, снижение выхода аминов с 87 до 82%	[93]
Циклогексен (333 : 1)	Анилин	Rh/SulP1-MOF-808(Hf) ⁷	90	3.0	16	83	—	Нет данных	[94]
Октен-1 (1000 : 1)	N-метиланилин	Rh@CPOL-DRMphos&p-3vPPH ₃ ⁸	120	6.0 (1 : 5)	12	94	4.6	3 цикла, снижение выхода аминов с 80 до 77%	[95]
Стирол (17 : 1)	Анилин	[Rh(cod)Cl] ₂ @octylated sol-gel	60	2.1 (1 : 2)	12	98	<0.1	5 циклов, снижение выхода аминов с 98 до 68%	[96]

¹ ETS-10 — титаносиликат² НАР — гидроксипатит³ P25 — наночастицы диоксида титана⁴ PBSAC — сферический пористый уголь⁵ DRBA — 4-дифенилфосфинбензойная кислота⁶ BCNP — углеродные наносферы, модифицированные иминопиридиновыми лигандами⁷ SulP1 — Sulphoxantphos⁸ CPOL-DRMphos&p-3vPPH₃ — пористый фосфорсодержащий органический полимер

амин $>99\%$), октиламина и *n*-анизидина. Также показана возможность использования в данной реакции коммерческого катализатора Rh/C.

В большинстве современных исследований родий закрепляется на катализаторе в форме металлокомплексов: в этом случае активность и региоселективность катализатора в гидроаминаметилировании определяется в том числе строением лиганда. Так, авторы работы [90] наносили комплекс $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ на модифицированный аминогруппами мезопористый силикагель HMS. Несмотря на то, что лиганд не был закреплен на поверхности носителя за счет ковалентных или электростатических взаимодействий, катализатор проявил достаточно высокую стабильность: при использовании в пяти последовательных опытах выход аминов снизился незначительно; методом ИСП ОЭС не зафиксировано вымывания родия в раствор. В катализаторах, полученных в исследовании [90], комплекс родия с Xantphos также не был ковалентно связан с подложками: он был растворен в нанесенных на данные подложки ионных жидкостях. Активность катализатора в реакции гидроаминаметилирования с участием этилена и диэтиламина зависела как от типа носителя, так и от выбора ионной жидкости: без ионных жидкостей, а также при использовании ионных жидкостей с высокой основностью, 50% этилена перерабатывалось в продукты альдольной конденсации пропаналя, а наиболее высокие выходы целевого амина были достигнуты в случае ионных жидкостей с анионом $[\text{NTf}_2]^-$; среди испытанных подложек наилучших результатов удалось достичь с использованием PBSAC, высокопористого сферического активированного угля, получаемого из полимерного прекурсора. Значение TOF катализатора Rh-Xantphos/ $[\text{MMMIM}][\text{NTf}_2]$ /PBSAC (MMMIM — 1-метил-2,3-диметилимидазолий) достигало 450 ч^{-1} ; кроме того, он отличался высокой стабильностью работы в проточном режиме: за 18 сут число оборотов реакции составило 115 000. Также в данном ряду следует упомянуть результаты, полученные авторами работы [98]: в ней комплекс родия с лигандом Sulfoxantphos и ZSM-5 добавляли в каталитическую систему по отдельности. Авторы не приводят сви-

детельств возможности повторного использования катализатора, как и других сведений, позволяющих говорить о том, что гидроаминаметилирование с участием гексена-1 и морфолина в качестве субстратов идет на гетерогенном катализаторе, однако присутствие ZSM-5 увеличивает селективность реакции по целевому амину (выход достигал 91% за 10 ч). В рамках контрольных опытов было установлено, что ZSM-5 промотирует гидрирование енаминов до аминов. Лиганд Sulfoxantphos обеспечивал высокую региоселективность системы (*n* : *изо* до 132 : 1) при этом в его присутствии стадия гидрирования енаминов проходила более эффективно, чем в случае несурфированного Xantphos. Авторы [98] объясняют это образованием катионных комплексов родия в системе с сульфированным лигандом.

Родиевым катализаторам с ковалентно закрепленными на носителях лигандами посвящены работы [91–93]. В работе [91] установлено, что в гомогенных родиевых каталитических системах, где в качестве лигандов выступают NHC -карбены, селективность по целевым аминам в реакции гидроаминаметилирования (субстраты стирол и морфолин) превышает селективность классической системы Rh/ PPh_3 : в последней даже после 16-тичасового опыта остается около 40% непрогидрированных енаминов, тогда как для всех испытанных карбеновых лигандов их количество варьируется в диапазоне 0–26%. Авторы закрепили один из таких лигандов на поверхности оксида железа (рис. 9), далее из полученного носителя был синтезирован родиевый катализатор, который выделяли из реакционной смеси, используя магнитные свойства Fe_3O_4 . Высокие выходы (97–98% аминов из стирола и морфолина) сохранялись в четырех последовательных опытах.

Носитель BCNP был синтезирован из багассы, отхода переработки сахарного тростника, путем пиролиза, закрепления на образовавшихся углеродных наносферах аминосилановых фрагментов за счет взаимодействия поверхностных гидроксильных групп с аминопропилтриметоксисиланом (APTMS) и последующей модификации аминогрупп 2-дифенилфосфинобензальдегидом (рис. 10) [93]. По-

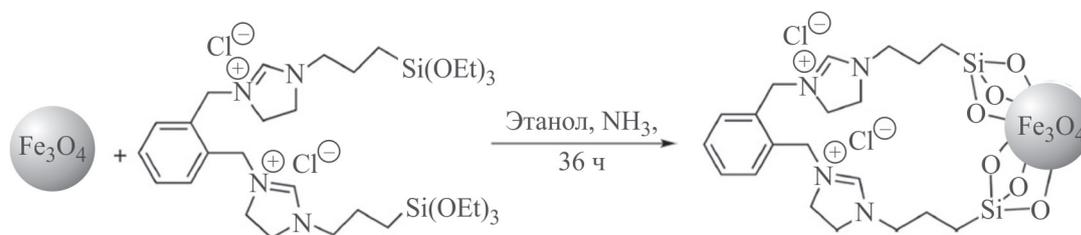


Рис. 9. Синтез магнитного карбенсодержащего носителя для катализатора гидроаминаметилирования [91].

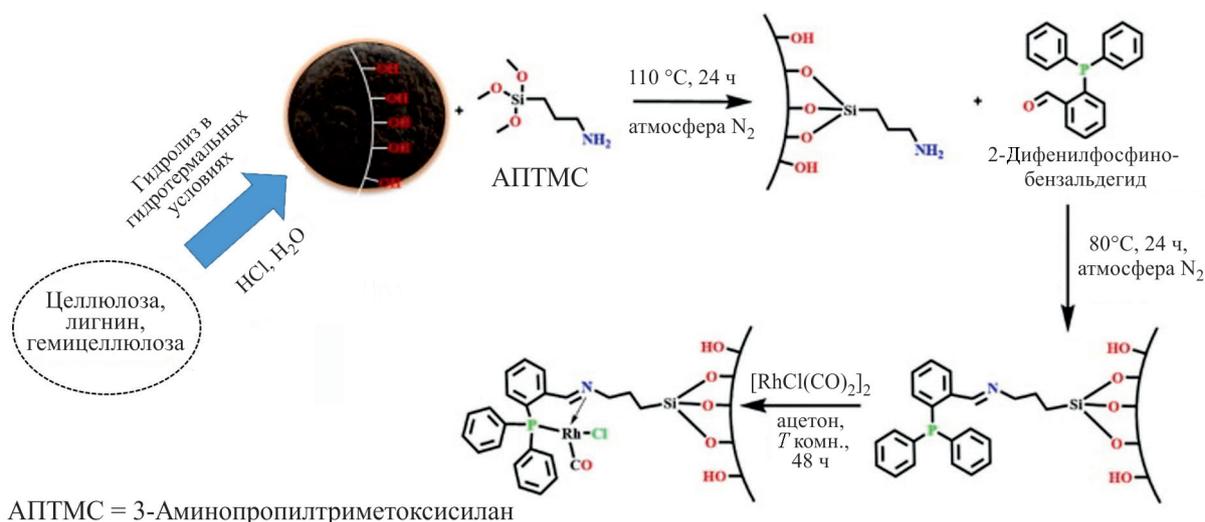


Рис. 10. Синтез катализатора гидроаминаметилирования на основе багассы [93].

средством нанесения родия из раствора комплекса $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ был получен активный в гидроаминаметилировании катализатор $\text{Rh}@\text{BCNP}$, который продемонстрировал высокую региоселективность, свидетельствующую о взаимодействии родия с закрепленным фосфиновым лигандом. На стабильность полученного катализатора указывают как результаты каталитических испытаний, так и данные физико-химических методов анализа, полученные для свежеприготовленного и использованного образцов.

В продолжение исследований, посвященных разработке гетерогенных катализаторов на основе гибридных полимерно-неорганических материалов, группой Кардашевой [92] созданы катализаторы гидроаминаметилирования VP-1-DPVA-Rh и $\text{VP-1-PPh}_2\text{-Rh}$: для их синтеза использовали ранее упомянутый материал VP-1 (рис. 5), на который двумя различными способами ковалентно закреплялись фенилфосфиновые фрагменты. В случае носителя VP-1-DPVA закрепление осуществлялось за счет создания амидной связи между аминогруппами VP-1 и

4-дифенилфосфинбензойной кислотой; в VP-1-PPh_2 дифенилфосфиновый фрагмент был связан с VP-1 через алкильный линкер. Родий в обоих случаях наносили на подложки из раствора $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ в дихлорметане. Оба катализатора были активны в гидроаминаметилировании (субстраты октен-1 и диметиламин) и пригодны для повторного использования, однако активность постепенно снижалась за счет вымывания родия с поверхности катализаторов.

В исследовании [94] моносульфированный трифенилфосфин был закреплен на гафнийсодержащем металлоорганическом каркасе по реакции ионного обмена, заместив формиат-анионы (рис. 11). Полученный материал использовали в каталитических системах для восстановительного аминирования кетонов и гидроаминаметилирования олефинов с добавлением комплексов $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ и $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ соответственно.

Для родийсодержащей системы была показана активность в гидроаминаметилировании с участием циклоалкенов и анилинов (выходы аминов до 87%). Для сформированного *in situ* гетерогенного

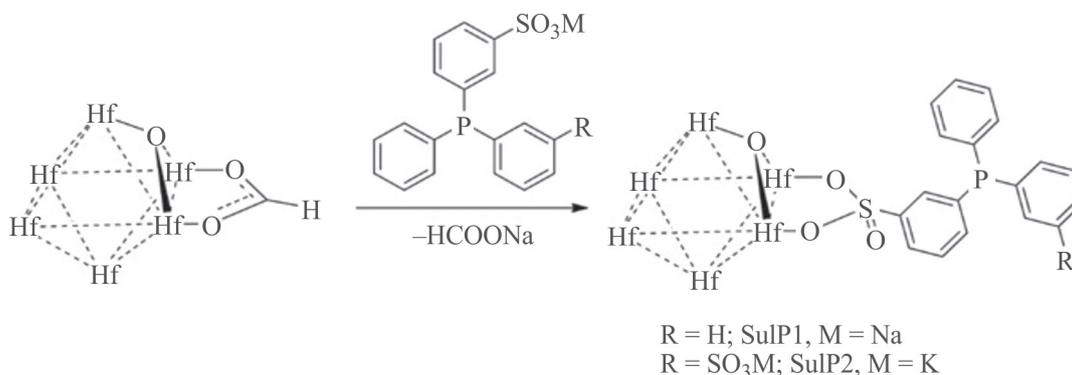


Рис. 11. Имобилизация фосфинового лиганда на гафнийсодержащем металлоорганическом каркасе [94].

иридийсодержащего катализатора восстановительного аминирования была также продемонстрирована возможность многократного использования.

Если в описанных ранее работах лиганды закреплялись на поверхности предварительно синтезированного носителя, то в исследованиях [95, 96] родий и фосфинсодержащие фрагменты вводились в материал на этапе его синтеза. Катализатор, выбранный в качестве наиболее эффективного в работе [95], представляет собой пористый органический полимер, полученный сополимеризацией родий-фосфинового комплекса и трифенилфосфина, модифицированных винильными группами (рис. 12). Методом АЭС ИСП не зафиксировано вымывания активного металла после использования катализатора в реакции гидроаминаметилирования (субстраты октен-1 и *N*-метиланилин). За счет прочного связывания родия с бифосфиновыми фрагментами была достигнута достаточно высокая региоселективность реакции по линейным продуктам.

Синтез катализатора $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2@$ octylated sol-gel по золь-гель-методу осуществляли из смеси $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, 2-дифенилфосфиноэтилтриэтоксилана и триэтоксиктилсилана [96]. Данный катализатор продемонстрировал высокую региоселективность по амину разветвленного строения в гидроаминаметилировании (субстраты стирол и анилин), тогда как в случае использования в синтезе вместо триэтоксиктилсилана триалкоксиалкилсиланов с другими алкильными заместителями региоселективность существенно снижалась. Интересно, что авторам удалось получить целевые амины в одну стадию из виниларенов и нитроаренов: последние в условиях реакции гидрировались до анилинов и далее вступали в реакцию гидроаминаметилирования (выходы до 90%).

Учитывая высокую стоимость родия, большую актуальность имеют вопросы разработки катали-

заторов гидроаминаметилирования на основе металлов с меньшей стоимостью, а именно, кобальта и рутения. Как правило, активность кобальтовых и рутениевых катализаторов в первой стадии tandemной реакции — гидроформилировании — ниже, чем родиевых, и их использование требует более жестких условий. Тем не менее, в последние годы за счет подбора оптимальной структуры носителя и способа нанесения и закрепления металла удалось разработать достаточно эффективные Co- и Ru-гетерогенизированные твердофазные катализаторы гидроаминаметилирования.

Один из таких примеров описывает синтез катализатора Ru/TiO₂ [99]: оксид титана пропитывали водным раствором RuCl₃ · *n*H₂O при перемешивании в течение 20 ч, затем полученную суспензию высушивали при 120°C, после чего материал нагревали при 350°C в токе водорода для восстановления рутения. Катализатор оказался достаточно эффективным для гидроаминаметилирования широкого круга алифатических и ароматических субстратов при 160°C и общем давлении синтеза-газа 1.0 МПа (CO : H₂ = 1 : 1). Авторы установили, что активность катализатора зависит от концентрации кислотных центров в материале, и ее увеличение приводит к понижению электронной плотности на атомах рутения, что свидетельствует о более сильном взаимодействии металла с носителем, а также способствует лучшей десорбции продукта-амина с поверхности катализатора. Кинетические исследования показали, что стадия гидроформилирования является скоростью-лимитирующей, в то время как конденсация между альдегидом и амином-*co*-реагентом и гидрирование енамина протекают с высокой скоростью. Следует отметить, что катализатор Ru/TiO₂ не терял активности при 4 повторных использованиях, а также позволял проводить последовательность реакций «восстановление нитробензола — гидро-

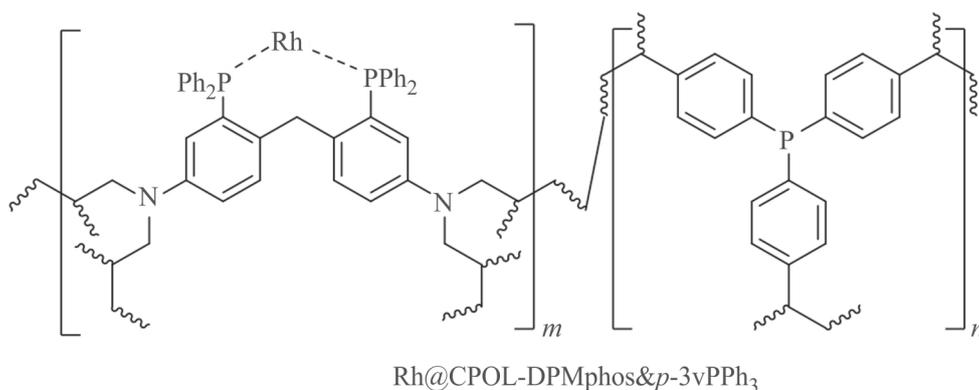


Рис. 12. Катализатор гидроаминаметилирования на основе фосфинсодержащего пористого органического полимера [95].

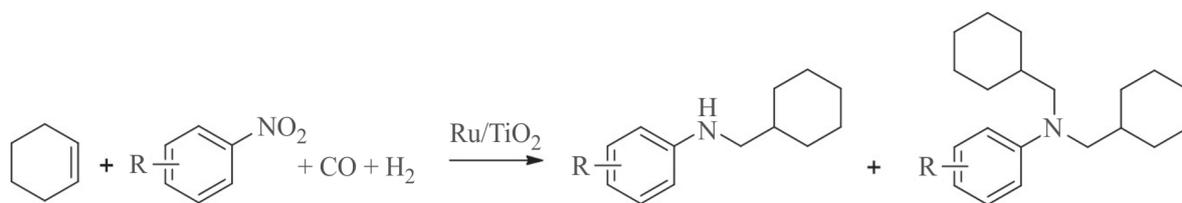


Рис. 13. Получение аминов на основе замещенных нитробензолов и циклогексена [99].

аминометилирование олефина» (рис. 13) с суммарным выходом аминов в 89–99% [99].

Представленные в работе [100] твердофазные одноатомные катализаторы — рутений-карбениевые координационные ансамбли NHC–Ru — позволяли проводить синтез аминов с использованием CO_2 в качестве C_1 -реагента через последовательность реакций гидрирования CO_2 до CO и гидроаминометилирования (рис. 14). Значительный промотирующий эффект (увеличение выхода аминов примерно в 3 раза) был достигнут при добавлении в систему карбоксилатов имидазола. Для разработанной каталитической системы отмечается рекордное значение TON (числа оборотов реакции), равное 18000 (за 48 ч реакции) и возможность многократного использования с незначительной потерей каталитической активности; продемонстрированы примеры конверсии более 30 различных субстратов в амины с выходами до 98%.

Liú с коллегами [101] создали биметаллический катализатор $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$, позволяющий достигать 100% конверсии олефина с выходом аминов 89% (n : изо = 2.2) в гидроаминометилировании гексена-1 в присутствии *N*-изопропиламина. Для данного катализатора оказалось характерным то, что взаимодействие оксида кобальта с наночастицами золота способствовало понижению температуры восстановления Co_3O_4 до Co^0 . В свою очередь, образу-

ющиеся в условиях реакции карбонильные соединения состава $\text{Co}^0(\text{CO})_n$, являются, предположительно, каталитически активными центрами.

В 2025 г. опубликовано исследование [102], в котором сообщается о получении первого высокоэффективного гетерогенного кобальтового катализатора гидроаминометилирования, не содержащего благородных металлов (Rh, Ru, Au). Синтез катализатора основан на проведении пиролиза ковалентного органического каркаса Co-BMZIF в расплаве хлорида натрия (рис. 15). Катализатор представляет собой пористый ($S_{\text{ВЕТ}} = 698 \text{ м}^2/\text{г}$) *N*-допированный углеродный материал; он содержит высокодиспергированные одноатомные кобальтовые центры, связанные с атомами азота носителя. Отмечается простота синтеза и доступность используемых исходных материалов для его получения. Катализатор может быть легко отделен от продуктов реакции и использован многократно без значительной потери активности. Он подходит для гидроаминометилирования циклических и линейных олефинов в присутствии широкого круга аминов-*co*-реагентов (54 примера использования), в том числе, для синтеза фармакологически значимых соединений. С помощью набора методов физико-химического анализа установлено, что в носителе атомы азота находятся в пяти различных состояниях (пиррольная, пиридиновая, графит-связанная, кобальт-свя-

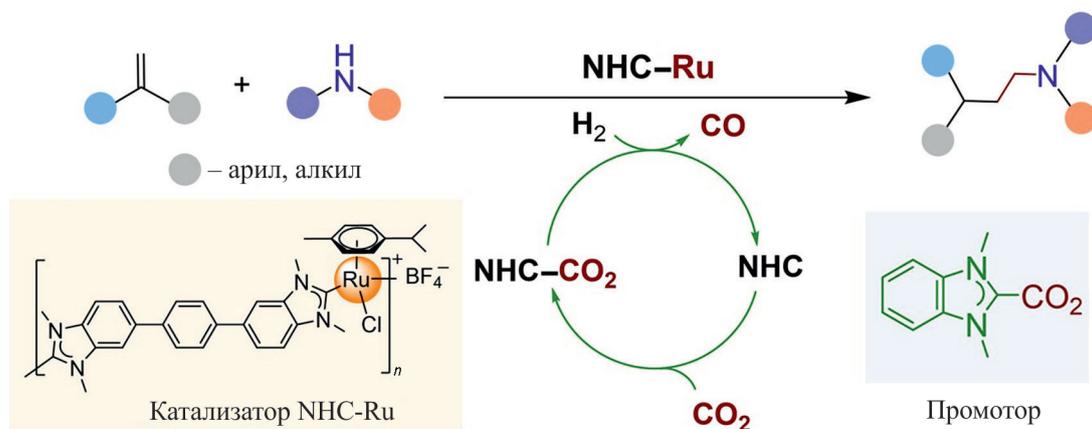


Рис. 14. Рутениевый катализатор, имидазол-карбоксилатный промотор и последовательность реакций гидрирования CO_2 и гидроаминометилирования олефина [100].

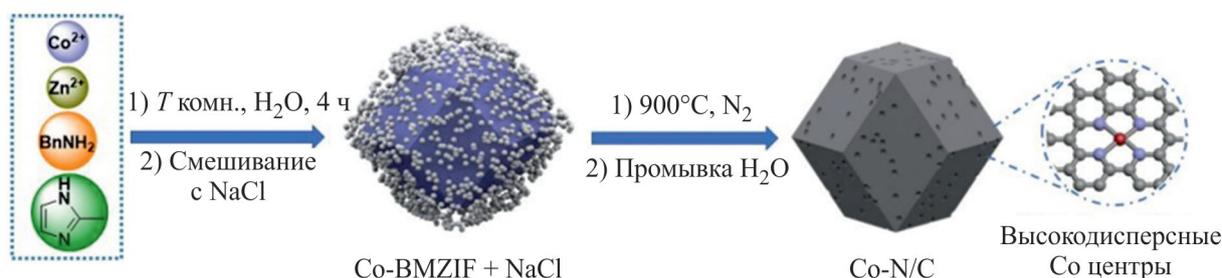


Рис. 15. Синтез Co-N/C-катализатора [102].

занная и окисленная формы), а кобальт в основном представлен единичными атомами; содержание кобальтовых кластеров и наночастиц в катализаторе минимально.

ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ–АЦЕТАЛИЗАЦИЯ

Тандемная реакция гидроформилирования–ацетализации протекает при наличии в системе спиртов (либо полиолов) и кислотного со-катализатора (рис. 16). Продукты реакции — ацетали — могут использоваться в качестве душистых соединений, топливных добавок, компонентов буровых растворов, для синтеза фармацевтических препаратов, агрохимикатов [103–107]. Поливинилбутираль, получаемый взаимодействием масляного альдегида с поливиниловым спиртом, обладает хорошими адгезивными свойствами и широко применяется в лакокрасочном производстве. Кроме того, введение ацетальной защиты часто используют в органическом синтезе для защиты чувствительной альдегидной группы.

В литературе приводится достаточно большое количество примеров реализации гидроформилирования–ацетализации в гомогенных [108–111] и двухфазных [112, 113] системах. Кроме того, существуют примеры реализации тандемной последовательности, где для гидроформилирования использован гомогенный комплекс, а для ацетализации — твердофазный кислотный со-катализатор [114].

Концепция создания гетерогенных систем для гидроформилирования–ацетализации олефинов может состоять как в использовании двух отдельных твердофазных металлсодержащего и кислотного катализаторов, так и в направленном синтезе бифункционального катализатора с закрепленными либо инкапсулированными металлоцентрами, кислотность которого обеспечивается свойствами носителя.

Интересный подход к разработке отделяемых катализаторов гидроформилирования–ацетализации предложен группой Rodrigues [115]. В качестве исходного материала для конструирования компонентов каталитической системы (она представлена двумя отдельными катализаторами — гидроформилирования и ацетализации) выбраны наночастицы оксида железа Fe_3O_4 , обеспечивающие возможность отделения катализаторов от реакционной среды действием магнитного поля. Так, сперва были синтезированы функционализированные 3-аминопропил- и 3-хлорпропильными фрагментами материалы $MNP@SiO_2-NH_2$ и $MNP@SiO_2-Cl$ (рис. 17, а). Их дальнейшей модификацией были получены катализаторы $MNP@SiO_2-N-Xantphos-Rh$ (CAT5) и $Fe(II)/C-scorpionate$ (CAT6) соответственно (рис. 17, б).

Гидроформилирование октена-1 на катализаторе CAT5 протекало с выходом альдегидов 95% в среде этанола при $80^\circ C$ и 2.0 МПа синтез-газа ($CO : H_2 = 1 : 1$) за 24 ч. Затем, после отделения катализатора CAT5 от продуктов реакции при помощи

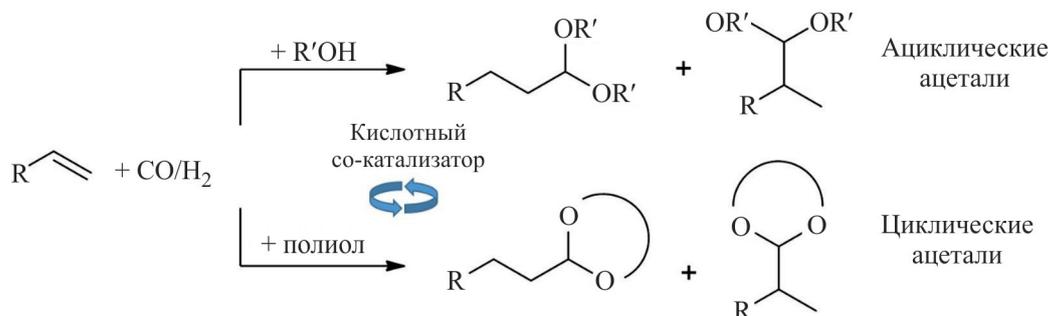


Рис. 16. Тандемное гидроформилирование–ацетализация олефинов.

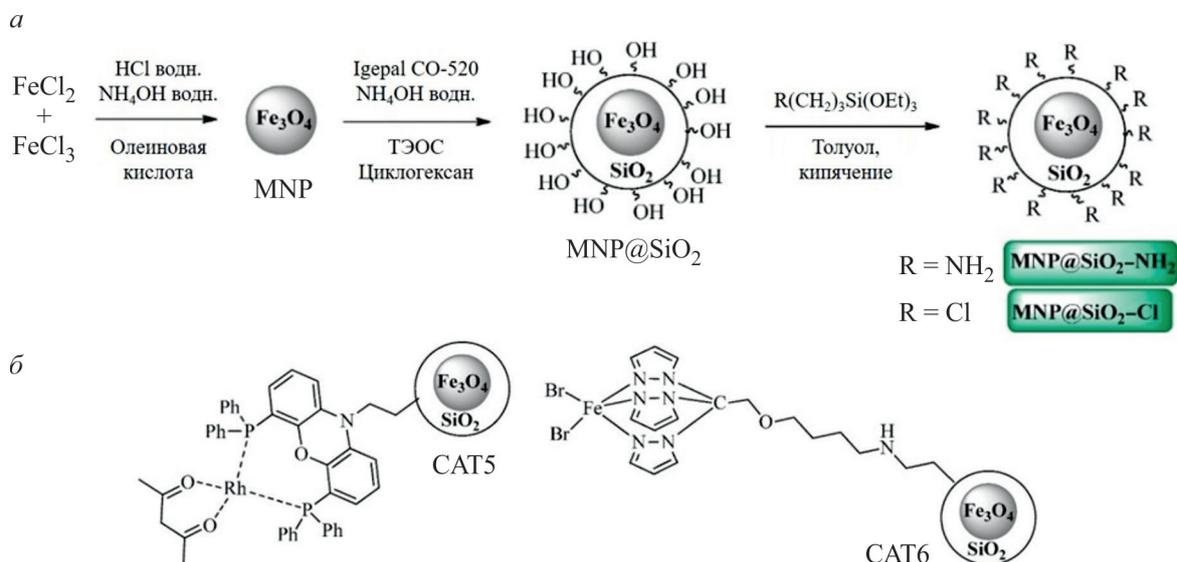


Рис. 17. Структуры катализаторов: модификация магнитных наночастиц на основе оксида железа(III) (*a*); структуры катализаторов гидроформилирования (CAT5) и ацетализации (CAT6), использованных в работе [115] (*b*).

магнита, в систему был добавлен CAT6, в результате чего в системе образовывались ацетали с выходом 86% за 20 ч реакции при 80°C. Таким образом, оба катализатора могут быть легко отделены путем магнитной сепарации. В шести циклах повторного использования была зафиксирована лишь незначительная потеря активности.

Далее в данном разделе рассмотрены наиболее важные примеры бифункциональных твердофазных катализаторов гидроформилирования–ацетализации. Группой проф. Zhong разработаны и исследованы катализаторы на основе оксидных носителей, таких как SiO₂, TiO₂ и Al₂O₃ [116]. Закрепление родия производили путем пропитки материала-носителя раствором RhCl_{3-x}H₂O; при этом загрузку металла варьировали от 0.5 до 2.0 мас.%. Отмечено наличие высокодисперсных родийоксидных (RhO_x) наночастиц и кислотных центров в полученных катализаторах. Тип носителя оказывал существенное влияние на каталитические характеристики: в модельной реакции гидроформилирования–ацетализации гексена-1 селективность по ацеталю для катализаторов Rh/Al₂O₃ (1 мас.%) и Rh/TiO₂ (1 мас.%) составила 81.2 и 83.4% соответственно, что оказалось ниже, чем для катализатора Rh/SiO₂ (1 мас.%) (94.6%). Установлен последовательный рост селективности реакции по ацеталю с повышением температуры в диапазоне от 60 до 120°C (с 87.6 до 94.6%); однако при 140°C селективность резко снижалась (61.4%), а доминирующим продуктом становился 2-этил-1-пентанол.

Катализатор, синтезированный на основе багасы (рис. 10), упомянутый в разделе, посвященном

гидроаминаметилированию, продемонстрировал высокую активность и в гидроформилировании–ацетализации [93]: в среде различных спиртов глубина превращения замещенных стирола в ацетали достигала 55–99% с региоселективностью по линейным ацеталю в 54–80% при давлении синтез-газа 6.0 МПа CO : H₂ (1 : 1), время реакции составило 6 ч, температура — 80°C. Сообщается, что активность катализатора в ацетализации обеспечена наличием карбоксильных фрагментов, содержащихся на поверхности углеродного носителя (кислотность материала, определенная при помощи щелочного титрования, составила порядка 150 ммоль/г).

В продолжение своих работ, Sing и др. синтезировали катализатор гидроформилирования–ацетализации нанесением наночастиц оксида родия на обладающий кислотностью по Бренстеду фосфат циркония [117]. Катализатор Rh@ZrP с загрузкой родия 2 мас.% позволяет достигать 100% конверсии стирола в присутствии этиленгликоля в качестве со-реагента, 100% селективности по циклическим ацеталю и 65% селективности по линейному продукту.

Shu и др. разработали катализатор на основе цеолита ZSM-35(10) с инкапсулированным в структуру комплексом Rh/BINAPa [118]. Кислотные центры Бренстеда и Льюиса в цеолите обеспечивают эффективное протекание ацетализации, а иммобилизованный комплекс Rh/BINAPa проявлял высокую производительность (TON до 4.3 × 10⁴) и региоселективность в гидроформилировании (*n* : *изо* ≥ 30.5 для ацеталей). Каталитическая система также оказалась эффективна для превращения широкого круга

субстратов: высокие выходы ацеталей (84.0–98.4%) и высокие соотношения *n* : *изо* (30.5–77.1) были получены для олефинов C₅–C₁₀. Отмечено, что селективность по альдегидам постепенно возрастает с увеличением длины углеродной цепи субстрата, что может быть связано с пространственными ограничениями, снижающими доступность кислотных центров ацетализации для субстратов с большей длиной цепи.

Этой же группой ученых описан синтез катализатора POP-BINAPa&PPh₃ на основе гибридного материала, полученного полимеризацией фосфиновых лигандов с винильными фрагментами в присутствии цеолита ZSM-35(10) (рис. 18) [119]. Введение трифенилфосфиновых фрагментов способствует формированию пористой структуры полимера (площадь поверхности 213 м²/г, объем пор 0.34 см³/г), а фрагменты BINAPa ответственны за образование высокоактивных и региоселективных родиевых центров гидроформилирования. Установлено, что полимер оказался равномерно распределен в структуре цеолита. Катализатор был активен в гидроформилировании–ацетализации гексена-1 в присутствии метанола: выход ацеталей достигал 97%, значение TON — 10 000, а соотношение *n* : *изо* для ацеталей составило 87.8. Значительного падения активности катализатора не наблюдалось при пяти повторных использованиях. Катализатор сравнения, полученный механическим смешиваем родийфосфинового полимера Rh/POP-BINAPa&PPh₃ и цеолита ZSM-35(10), не обладал аналогичной активностью в ацетализации вследствие диффузионных ограничений.

Таким образом, эффективные твердофазные катализаторы гидроформилирования–ацетализации должны сочетать характеристики наиболее активных и стабильных катализаторов первой стадии (гидроформилирования), т. е. обеспечивать устойчивое удерживание металла в структуре носителя в каталитически активной форме; в то же время, носитель должен обладать достаточной кислотностью, чтобы обеспечивать протекание кислотно-катализи-

руемой ацетализации. Диффузионные ограничения могут снижать общую скорость тандемной реакции. На настоящий момент гибридный катализатор ZSM-35/пористый органический полимер имеет одни из наилучших показателей как по стабильности, так и по хемо- и региоселективности.

ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ–АЛЬДОЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

Альдольная конденсация — одна из ключевых реакций формирования C–C-связи. В промышленном оксосинтезе значительную часть *n*-бутанала — продукта гидроформилирования пропилена — подвергают альдольной конденсации в присутствии щелочного катализатора для получения 2-этилгексенала — предшественника 2-этилгексанола [120]. Тандемная реакция гидроформилирования–альдольной гомоконденсации (как и сочетание гидроформилирования с конденсацией различного типа — кросс-конденсацией, конденсацией Кневенагеля) может быть эффективной альтернативой для одностадийного превращения олефинов в α,β-ненасыщенные альдегиды или кетоны (рис. 19).

Интерес к гомогенно-катализируемым процессам такого типа ранее был проявлен компаниями ExxonMobil и Shell (процесс «Aldox») [105], но разработки не нашли практического применения из-за жестких условий проведения реакции (20.0 МПа, 180°C) и низкой селективности. На сегодняшний день актуальным является исследование каталитических систем для тандемных реакций гидроформилирования–альдольной конденсации, проведение которых возможно в более мягких условиях [121–125], а также новых твердофазных катализаторов, обсуждение которых приведено ниже.

Комбинацию двух твердофазных катализаторов использовали в работе [126] для «onepot» синтеза жасминальдегида, исходя из гексена-1 и бензальдегида (рис. 20). Для стадии гидроформилирования был использован катализатор, полученный нанесе-

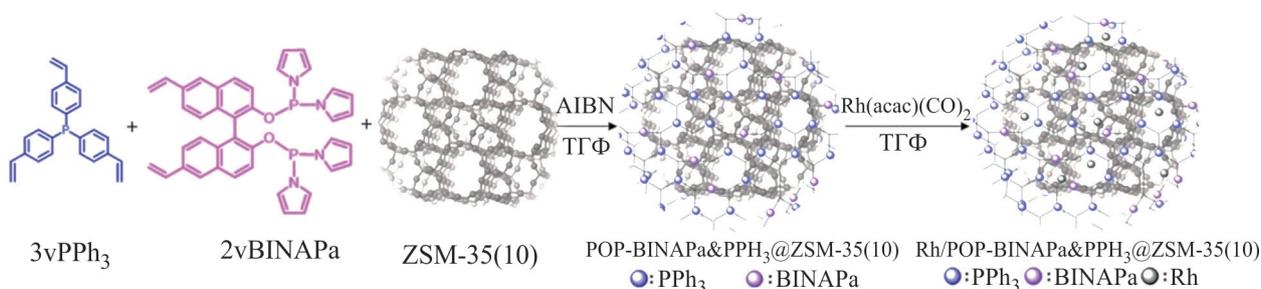


Рис. 18. Получение гибридного бифункционального катализатора гидроформилирования–ацетализации на основе пористого органического полимера и ZSM-35(10) [119].

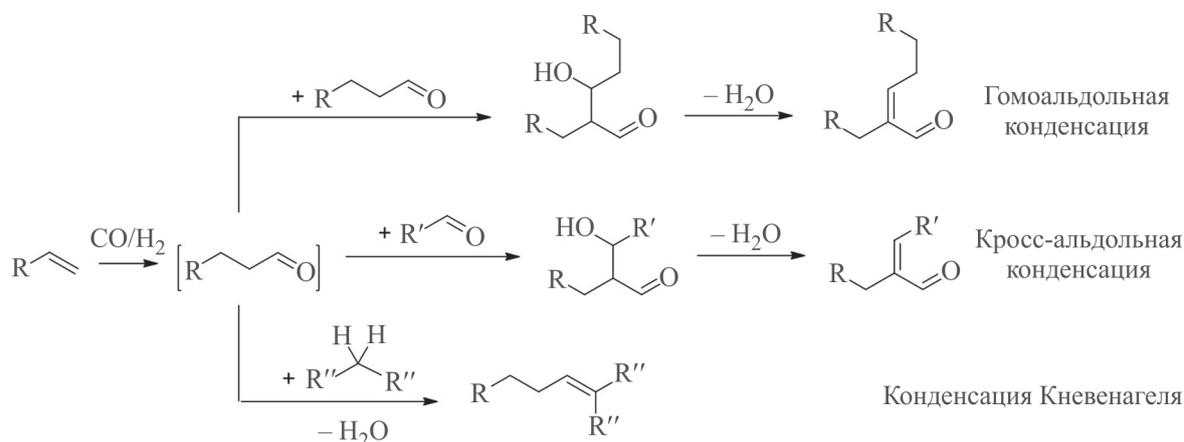


Рис. 19. Тандемное гидроформилирование–альдольная конденсация.

нием комплекса $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ на мезопористый гексагональный силикагель, а для стадии альдольной конденсации — амино-функционализированный хитозан. При давлении синтез-газа 4.0 МПа ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$) и температуре 140°C за 16 ч реакции в толуоле конверсия гексена-1 составила 70% с селективностью реакции по жасминальдегиду в 35%.

Мультифункциональный катализатор гидроформилирования–конденсации Кневенагеля–гидрирования описан группой Abu-Reziq [127]. Катализатор представляет собой родий-фосфиновый комплекс, иммобилизованный на магнитные наночастицы Fe_3O_4 (рис. 21 б). На поверхность наночастиц были привиты функциональные карбоксильные группы, а родиевый комплекс получен на основе разветвленных полиэтиленimina либо ПАМAM-дендримера (ПАМAM — полиамидоамин). Далее, за счет нековалентного взаимодействия между карбоксильными группами наночастиц и полиаминным фрагментом родиевого комплекса произведено формирование твердофазных катализаторов. Катализатор $\text{MNP-H-PAMAM-PPh}_2\text{-Rh}$ позволял проводить гидроформилирование–конденсацию Кневенаге-

ля–гидрирование стирола в присутствии малонитрила со 100% конверсией в целевые насыщенные продукты в достаточно мягких условиях (80°C , 16 ч, 6.8 МПа, $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$) (рис. 21, а), однако при повторных использованиях установлено некоторое снижение активности катализатора.

Одной из первых попыток создания твердофазного мультифункционального катализатора для «one-pot» синтеза 2-этилгексанола из пропилена стала работа Sharma и др. [128]. Для получения катализатора комплекс $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ был нанесен пропиткой на поверхность гидротальцита состава $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2 \cdot x/n \cdot \text{CO}_3^{2-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, обладающего основными свойствами. Было установлено, что наилучшая селективность по 2-этилгексанолу достигается при мольном соотношении $\text{Mg}/\text{Al} = 3.5$ в гидротальците; при этом требовалась достаточно высокая температура реакции (250°C). Однако исследование термической стабильности катализатора показало, что, начиная с температуры в 150°C и с дальнейшим ее повышением, происходят изменения в структуре гидротальцита, приводящие к общему снижению селективности по C_8 -продуктам, а также

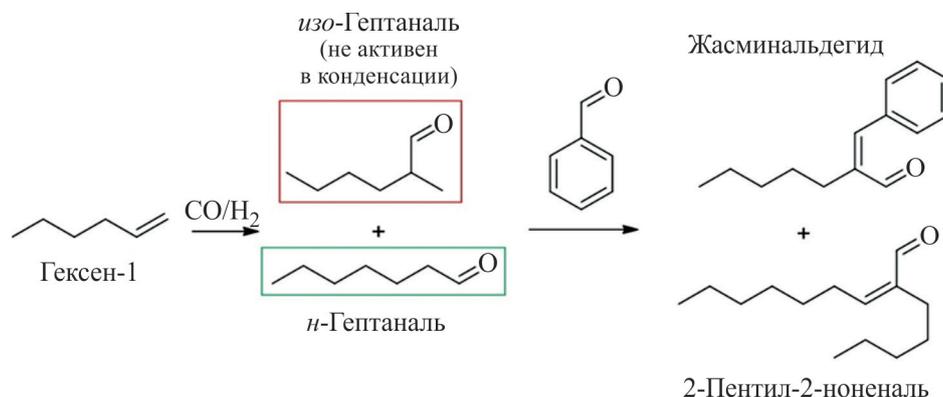


Рис. 20. Схема синтеза жасминальдегида через тандемное гидроформилирование–кросс-альдольную конденсацию.

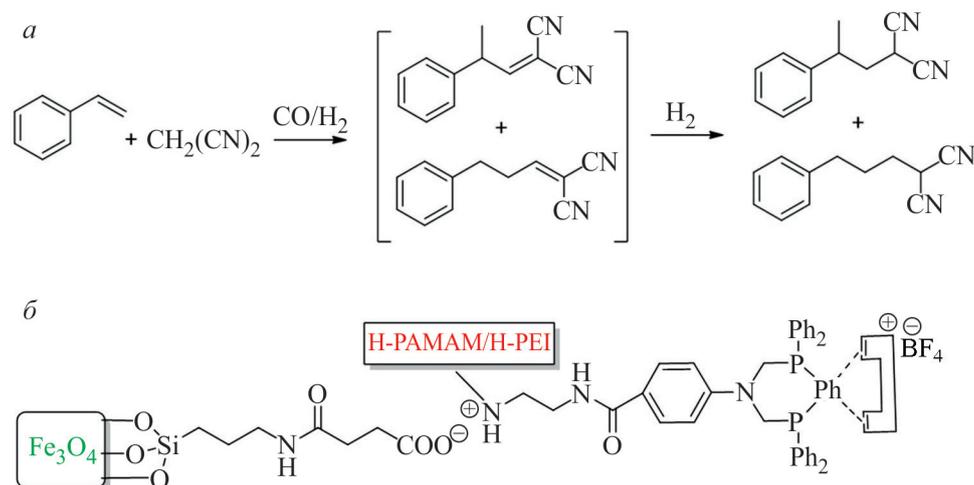


Рис. 21. Тандемное гидроформилирование–конденсация Кневенагеля–гидрирование (а) и строение катализаторов, предложенных для тандемной реакции в работе [127] (б).

ее потере при повторных использованиях. Наилучшая селективность по C_8 -продуктам (2-этилгексеналу и 2-этилгексеналу) достигалась в диапазоне температур 150–200°C. Из кинетического профиля реакции следует, что после 12 ч проведения реакции (давление пропилена 1.0 МПа, давление CO 0.5 МПа, давление водорода 1.5 МПа, масса катализатора 700 мг, $T_1 = 60^\circ\text{C}$ (3 ч), $T_2 = 150^\circ\text{C}$ (9 ч)) среди продуктов реакции содержится примерно по 40% бутаналей и 2-этилгексенала, а также менее 20% спиртов C_4 и C_8 в сумме. Активность катализатора в каждой из трех стадий тандемного процесса была низкой (менее 1 ч^{-1}). Аналогичный катализатор был разработан и исследован для одностадийного превращения этилена в 2-метилпентанол [129]. Сообщается, что при четырех последовательных использованиях селективность реакции по целевому спирту постепенно снижается с 79 до 34%.

В более поздних исследованиях сообщается о способности металлоорганических каркасов эффективно катализировать стадию альдольной конденсации в условиях гидроформилирования. В 2023 г. Ranocchiari и др. разработали каталитическую систему для тандемного гидроформилирования–альдольной конденсации гексена-1, в которой гидроформилирование обеспечивалось растворимыми комплексами кобальта, образующимися из $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, тогда как стадию конденсации катализировал металлоорганический каркас Zn-MOF-74 [130]. В 2025 г. группой Zhang создана полностью гетерогенизированная система на основе модифицированного фосфиновыми фрагментами каркаса MOF-808, содержащая родий в качестве основного металла [131]. Стратегия синтеза катализаторов (рис. 22) состояла в получении исходного каркаса (M8), который после

допировали 4-дифенилфосфинбензойной кислотой. Введение родия в фосфин-содержащий каркас осуществляли пропиткой из раствора хлорида родия(III) с последующим удалением растворителя. Установлено, что в катализаторах родий находится в виде наночастиц, в микроокружение которых входят фосфиновые координирующие центры. Наличие фосфиновых функциональных фрагментов в катализаторе позволяет значительно промотировать гидроформилирование модельного субстрата гексена-1, что в итоге положительно сказывается на селективности тандемного процесса по C_{14} -продуктам. Авторы [131] полагают, что за стадию альдольной конденсации отвечают центры Zr^{4+} металлоорганического каркаса, обладающие кислотностью по Льюису. Кроме того, введение 4-дифенилфосфиновых фрагментов обеспечивает оптимальные значения размера пор катализаторов, что положительно влияет на скорость диффузии *n*-гептанала к кислотным центрам, и, как следствие, на эффективность стадии альдольной конденсации. При оптимальных условиях (давление синтез-газа 5.0 МПа, $\text{CO} : \text{H}_2$ 1 : 1, 4 ч, 140°C) при 100% конверсии субстрата селективность по продуктам конденсации достигала примерно 40%. Изучение стабильности работы катализатора показало, что выход оксигенатов сохраняется неизменным при пяти повторных использованиях при 100°C, однако каталитические эксперименты выполнены при 100% конверсии субстрата, что не позволяет достоверно определить степень дезактивации катализатора; также не приведено распределение оксигенатов по C_7 и C_{14} -продуктам.

Таким образом, эффективные гетерогенные каталитические системы для гидроформилирования–альдольной конденсации могут быть представлены

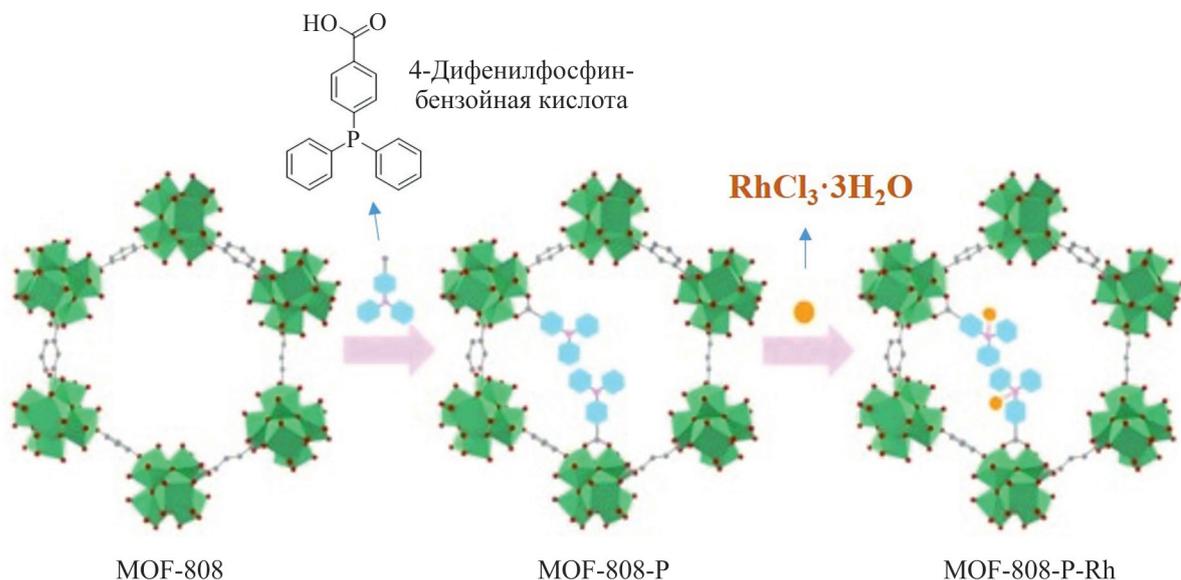


Рис. 22. Схема получения катализаторов гидроформилирования–альдольной конденсации на основе металлорганического каркаса MOF-808 [131].

как сочетанием двух отдельных катализаторов – катализатора гидроформилирования и основного/кислотного катализатора альдольной конденсации, так и единым бифункциональным катализатором. Стабильность и селективность катализатора, главным образом, определяется структурой и свойствами центров, ответственных за стадию гидроформилирования. В то же время, важно учитывать возможные диффузионные ограничения, а также устойчивость катализаторов к наличию в системе воды – побочного продукта реакции альдольной конденсации. Ввиду того, что альдольная конденсация часто сопровождается образованием ряда побочных продуктов, для разработки катализаторов гидроформилирования–альдольной конденсации необходимо учитывать современные достижения в вопросах создания селективных твердофазных катализаторов альдольной конденсации [127, 132, 133]. Кроме того, интерес может представлять разработка систем для более глубоко превращения альдолей-интермедиатов в условиях «one-pot»-процесса, например, до насыщенных спиртов либо аминов [124].

ВЫВОДЫ

Приведенные в настоящем обзоре примеры реализации тандемных «one-pot»-реакций, основанных на гидроформилировании, подчеркивают актуальность данной тематики для развития нефтехимии с учетом принципов «зеленой» химии. Особо следует отметить важность применения имеющегося опыта

создания твердофазных катализаторов гидроформилирования, а также сведений о свойствах материалов, которые могут выступать эффективными гетерогенными катализаторами гидрирования, ацетализации и альдольной конденсации. Кроме того, создание активных катализаторов, не содержащих драгоценные металлы, способно значительно снизить стоимость получаемых продуктов; для наилучших образцов катализаторов требуется также оценка возможности их получения в мультиграммовых количествах и проведение испытаний на стабильность работы в непрерывном процессе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10044-П.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ван Ханлинь, аспирант
 ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-3275-7896>
 Ненашева Мария Владимировна, к.х.н., н.с.
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0770-8277>
 Горбунов Дмитрий Николаевич, к.х.н., в.н.с.
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1603-8957>

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
2. *Горбунов Д.Н., Волков А.В., Кардашева Ю.С., Максимов А.Л., Караханов Э.А.* Гидроформилирование в нефтехимии и органическом синтезе: реализация процесса и решение проблемы рециркуляции гомогенных катализаторов (обзор) // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 6. С. 443–459 [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. N 8. P. 587–603. <https://doi.org/10.1134/S0965544115080046>].
3. *Kohlpaintner C.W., Fischer R.W., Cornils B.* Aqueous biphasic catalysis: Ruhrchemie/Rhône-Poulenc oxo process // Appl. Catal. A Gen. 2001. V. 221. N 1–2. P. 219–225. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00791-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00791-8)
4. *Fassbach T.A., Ji J.-M., Vorholt A.J., Leitner W.* Recycling of homogeneous catalysts—basic principles, industrial practice, and guidelines for experiments and evaluation // ACS Catal. 2024. V. 14. № 9. P. 7289–7298. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c01006>
5. *Chira A., Kokkinos N.C.* Biphasic catalytic conversion of olefins in aqueous media: A systematic review // Int. J. Mol. Sci. 2025. V. 26. N 9. P. 4028. <https://doi.org/10.3390/ijms26094028>
6. *Ferreira M., Bricout H., Roth T.F.H., Seidensticker T., Tilloy S., Monflier E.* Aqueous biphasic hydroformylation and hydroaminomethylation assisted by cyclodextrins: From benchtop to industrial perspective // Catal. Today. 2024. V. 442. P. 114951. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114951>
7. *Heinen F.S., Vossen J.T., Vorholt A.J.* Additives in biphasic hydroformylation: An analysis of the influence of the interfacial area // Chemie Ing. Tech. 2025. V. 97. N 5. P. 378–394. <https://doi.org/10.1002/cite.202400148>
8. *Hermanns E., Hasenjäger J., Drießen-Hölscher B.* PEG-Modified ligands for catalysis and catalyst recycling in thermoregulated systems. In: Regulated Systems for Multiphase Catalysis. Topics in Organometallic Chemistry, vol 23. Под ред. Leitner, W., Hölscher, M. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007. P. 53–66. https://doi.org/10.1007/3418_2006_061
9. *Wen F., Bönnemann H., Jiang J., Lu D., Wang Y., Jin Z.* Evidence of colloidal rhodium formation during the biphasic hydroformylation of 1-octene with thermoregulated phase-transfer phosphine rhodium(I) catalyst // Appl. Organomet. Chem. 2005. V. 19. N 1. P. 81–89. <https://doi.org/10.1002/aoc.838>
10. *Дриго Н.А., Горбунов А.Н., Горбунов Д.Н., Таланова М.Ю., Кардашева Ю.С., Ковалев В.В., Максимов А.Л., Вацуро И.М.* Синтез полифункциональных фосфорсодержащих каликсаренов в реакциях циклоприсоединения азидов к алкинам // Химия гетероциклических соединений. 2016. Т. 52. № 12. С. 1042–1053. [Drigo N.A., Gorbunov A.N., Gorbunov D.N., Talanova M.Y., Kardasheva Y.S., Kovalev V.V., Maximov A.L., Vatsouro I.M. Synthesis of polyfunctional phosphorus-containing calixarenes in cycloaddition reactions of azides to alkynes // Chem. Heterocycl. Compd. 2016. V. 52. N 12. P. 1042–1053. <https://doi.org/10.1007/s10593-017-2005-0>]
11. *Nenasheva M.V., Gorbunov D.N.* Recent Progress and strategies on the design of zeolite-based catalysts for hydroformylation of olefins // Catalysts. 2024. V. 14. N 12. P. 942. <https://doi.org/10.3390/catal14120942>
12. *Liu B., Wang Y., Huang N., Lan X., Xie Z., Chen J. G., Wang T.* Heterogeneous hydroformylation of alkenes by Rh-based catalysts // Chem. 2022. V. 8. N 10. P. 2630–2658. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.07.020>
13. *Wang H., Sun J., Cai X., Zhu Y.* Porous organic polymers supported heterogeneous catalysts for hydroformylation reactions // Eur. J. Inorg. Chem. 2024. V. 27. N 23. P. e202400254. <https://doi.org/10.1002/ejic.202400254>
14. *Lv D., Zhang Z., Liu Y.-Y., Sun Z., Wang A., Peng C.* Recent advances in microenvironmental regulation for heterogeneous olefin hydroformylation // Chem. Eng. J. 2025. V. 515. P. 163839. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2025.163839>
15. *Жучков Д.П., Ненашева М.В., Теренина М.В., Кардашева Ю.С., Горбунов Д.Н., Караханов Э.А.* Полимерные гетерогенные катализаторы в гидроформилировании непредельных соединений (обзор) // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 1. С. 5–20. [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>]
16. *Feng S., Jiang M., Song X., Qiao P., Yan L., Cai Y., Li B., Li C., Ning L., Liu S., Zhang W., Wu G., Yang J., Dong W., Yang X., Jiang Z., Ding Y.* Sulfur poisoning and self-recovery of single-site Rh I /porous organic polymer catalysts for olefin hydroformylation // Angew. Chemie Int. Ed. 2023. V. 135. N 30. P. e202304282. <https://doi.org/10.1002/anie.202304282>
17. *Jiang M., Yan L., Ding Y., Sun Q., Liu J., Zhu H., Lin R., Xiao F., Jiang Z., Liu J.* Ultrastable 3V-PPh3 polymers supported single Rh sites for fixed-bed hydroformylation of olefins // J. Mol. Catal. A Chem. 2015. V. 404–405. P. 211–217. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.05.008>

18. Sun Q., Dai Z., Liu X., Sheng N., Deng F., Meng X., Xiao F.-S. Highly efficient heterogeneous hydroformylation over Rh-metalated porous organic polymers: Synergistic effect of high ligand concentration and flexible framework // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. N 15. P. 5204–5209. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b02122>
19. Bondžić B.P. Rh catalyzed multicomponent tandem and one-pot reactions under hydroformylation conditions // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2015. V. 408. P. 310–334. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.07.026>
20. Prajapati R.S., Bhanage B.M. Hydroformylation, hydroaminomethylation and related tandem reactions of bio-derived renewable olefins: a step closer to sustainability // *RSC Sustain.* 2025. V. 3. N 1. P. 158–207. <https://doi.org/10.1039/D4SU00662C>
21. Nenasheva M.V., Karakhanov E.A., Maximov A.L., Gorbunov D.N. Hydroformylation of specific substrates as a perspective route to monomers and valuable bifunctional compounds // *Coord. Chem. Rev.* 2025. V. 545. P. 216990. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2025.216990>
22. Torres G.M., Frauenlob R., Franke R., Börner A. Production of alcohols via hydroformylation // *Catal. Sci. Technol.* 2015. V. 5. N 1. P. 34–54. <https://doi.org/10.1039/C4CY01131G>
23. Falbe J., Bahrmann H., Lipps W., Mayer D., Frey G.D. Alcohols, Aliphatic // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley, 2013. https://doi.org/10.1002/14356007.a01_279.pub2
24. Kuhz H., Kuenz A., Prüße U., Willke T., Vorlop K.-D. Products Components: Alcohols. Biorefineries. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*. V. 166. Cham: Springer, 2017. P. 339–372. https://doi.org/10.1007/10_2016_74
25. Sheldon R.A. Olefin Hydroformylation. In: *Chemicals from Synthesis Gas. Catalysis by Metal Complexes*. V. 3. Dordrecht: Springer, 1983. P. 86–103. https://doi.org/10.1007/978-94-017-1019-0_4
26. Takahashi K., Yamashita M., Nozaki K. Tandem hydroformylation/hydrogenation of alkenes to normal alcohols using Rh/Ru dual catalyst or Ru single component catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. N 45. P. 18746–18757. <https://doi.org/10.1021/ja307998h>
27. Mitsudo T.A., Suzuki N., Kobayashi T.A., Kondo T. Ru₃(CO)₁₂/1,10-phenanthroline-catalyzed hydroformylation of styrene and acrylic esters // *J. Mol. Catal. A Chem.* Elsevier, 1999. V. 137. N 1–3. P. 253–262. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(98\)00078-8](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(98)00078-8)
28. Takahashi K., Yamashita M., Ichihara T., Nakano K., Nozaki K. High-yielding tandem hydroformylation/hydrogenation of a terminal olefin to produce a linear alcohol using a Rh/Ru dual catalyst system // *Angew. Chemie.* 2010. V. 122. N 26. P. 4590–4592. <https://doi.org/10.1002/ange.201001327>
29. Yuki Y., Takahashi K., Tanaka Y., Nozaki K. Tandem Isomerization/hydroformylation/hydrogenation of internal alkenes to *n*-alcohols using Rh/Ru dual-or ternary-catalyst systems // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. N 46. P. 17393–17400. <https://doi.org/10.1021/ja407523j>
30. Rösler T., Ehmman K.R., Köhnke K., Leutzsch 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>
31. El Mouat A., Abdallah W., Ternel J., Ferreira M., Bricout H., Vorholt A.J., Stieber H., Stoertte S., Monflier E., Lahcini M., Tilloy S. Rhodium/trialkylamines catalyzed reductive hydroformylation in ionic liquid/heptane medium: an unexpected concept for catalyst recycling in batch and continuous flow processes // *ChemSusChem.* 2025. V. 18. N 3. P. e202401384. <https://doi.org/10.1002/cssc.202401384>
32. Gorbunov D.N., Nenasheva M.V., Borovoi I.A., Guda A.A., Vlasenko V.G., Trigub A.L., Shapovalov V.V., Zagrebaev A.D., Protsenko B.O., Soldatov A.V., Naranov E.R., Maximov A.L. Investigation of Rh/NR₃ catalytic systems in sequential stages of reductive hydroformylation engaging in situ X-ray absorption spectroscopy // *J. Catal.* 2023. P. 115194. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.115194>
33. 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>
34. MacDougall J.K., Simpson M.C., Green M.J., Cole-Hamilton D.J. Direct formation of alcohols by hydrocarbonylation of alkenes under mild conditions using rhodium trialkylphosphine catalysts // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1996. N 6. P. 1161–1172. <https://doi.org/10.1039/dt9960001161>
35. MacDougall J.K., Cole-Hamilton D.J. Direct formation of alcohols in homogeneous hydroformylation catalysed by rhodium complexes // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990. N 2. P. 165–167. <https://doi.org/10.1039/c39900000165>
36. Bhagade S.S., Chaurasia S.R., Bhanage B.M. Reductive-hydroformylation of 1-octene to nonanol using fibrous Co₃O₄ catalyst // *Catal. Today.* 2018. V. 309. P. 147–152. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.022>
37. Lee J.E., Chun D.H., Rhim G.B., Deviana D., Jeong H. Do, Park J.C., Koo K.Y., Jeong S.K., Hong C.S., Youn M.H. Catalytic upgrading of long-chain 1-alkene in synthetic fuels over shape-controlled cobalt oxide nanocrystals // *Fuel.* 2020. V. 269. P. 117397. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117397>

38. *Deng X., Li T., Fan S., Gao X., Zhao T.-S.* Promotion effects of FeCu co-doping on Co₃O₄-based catalysts for linear α -olefins to alcohols // *Fuel Process. Technol.* 2023. V. 245. P. 107721. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.107721>
39. *Ma Y., Qing S., Gao Z., Mamat X., Zhang J., Li H., Eli W., Wang T.* Tandem hydroformylation and hydrogenation of dicyclopentadiene by Co₃O₄ supported gold nanoparticles // *Catal. Sci. Technol.* 2015. V. 5. N 7. P. 3649–3657. <https://doi.org/10.1039/C5CY00217F>
40. *Oseghale C.O., Mogudi B.M., Akinnawo C.A., Meijboom R.* In-Situ generation of surface-active HCo(CO)_y like intermediate from gold supported on ion-promoted Co₃O₄ for induced hydroformylation-hydrogenation of alkenes to alcohols // *Appl. Catal. A Gen.* 2020. V. 602. P. 117735. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117735>
41. *Li T., Fan S., Gao X., Zhang J., Ma Q., Zhao T.-S.* Co₃O₄-g-C₃N₄ catalysts for 1-octene transformation to nonanol: Structure, activity and mechanism // *Fuel.* 2024. V. 365. P. 131192. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131192>
42. *Gong H., Zhao X., Qin Y., Xu W., Wei X., Peng Q., Ma Y., Dai S., An P., Hou Z.* Hydroformylation of olefins catalyzed by single-atom Co(II) sites in zirconium phosphate // *J. Catal.* 2022. V. 408. P. 245–260. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.03.011>
43. *Zhang W., Cui X., Liu S., Liu C., Wang H., Shi F.* Tunable synthesis of alcohols and aldehydes by reductive hydroformylation of alkenes over heterogeneous Co catalysts // *Catal. Sci. Technol.* 2025. V. 15. N 7. P. 2295–2302. <https://doi.org/10.1039/D4CY01527D>
44. *Sandee A.J., Reek J.N.H., Kamer P.C.J., van Leeuwen P.W.N.M.* A Silica-supported, switchable, and recyclable hydroformylation–hydrogenation catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. N 35. P. 8468–8476. <https://doi.org/10.1021/ja010150p>
45. *Birkelbach K.V.A., Vossen J.T., Rösler T., Kappel I., Meise A., Heggen M., Vorholt A.J., Palkovits R.* An immobilized Rh-based solid molecular catalyst for the reductive hydroformylation of 1-octene // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2025. P. e202424144. <https://doi.org/10.1002/anie.202424144>
46. *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>
47. *Горбунов Д.Н., Ненашева М.В., Кувандыкова Е.А., Кардашев С.В., Караханов Э.А.* Перспективы применения полиэтиленimina в качестве лиганда в родий-катализируемом тандемном гидроформилировании–гидрировании олефинов // *Нефтехимия.* 2023. Т. 63. № 3. С. 401–415. [*Gorbunov D.N., Nenasheva M.V., Kuvandykova E.A., Kardashev S.V., Karakhanov E.A.* Promising applications of polyethyleneimine as a ligand in rhodium-catalyzed tandem hydroformylation/hydrogenation of olefins // *Petrol. Chemistry.* 2023. V. 63. N 5. P. 594–606. <https://doi.org/10.1134/S0965544123030222>]
48. *Zhu Y., Wang Z., Zhao Y., Zhou X., Zhang Y., Yang Y.* Confined trinuclear ru sites in phosphine-incorporated porous organic polymers for the direct synthesis of alcohols from reductive hydroformylation of alkenes // *ACS Catal.* 2024. V. 14. N 7. P. 4593–4600. <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c06221>
49. *Zhang Y., Liu L., Wang Z., Zhang X., He X., Ji H.* Tandem hydroformylation/hydrogenation of olefins to alcohols using atomically dispersed bifunctional catalysts // *Sci. China Chem.* 2024. V. 67. N 11. P. 3706–3711. <https://doi.org/10.1007/s11426-024-2135-y>
50. *Shi Y., Li J., Shen X., Xie P., Gong J., Sun H., Hu X., Zhu B., Huang W.* Highly efficient and chemoselective tandem hydroformylation-hydrogenation of alkenes to alcohols over g-CN supported bimetallic Rh and Co nanoparticles catalysts // *ChemPhysChem.* 2023. V. 24. N 12. <https://doi.org/10.1002/cphc.202200910>
51. *Kang X., Wu M., Yang Q., Chen Q., Jing H., He L.* Lego-Inspired ionic polymer catalysts enabling orthogonal tandem hydroformylation/hydrogenation // *ACS Catal.* 2025. V. 15. N 16. P. 14138–14149. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5c03435>
52. *Hydroformylation / Eds. A. Börner, R. Franke.* Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016. <https://doi.org/10.1002/9783527677931>
53. *Zhao K., Wang X., He D., Wang H., Qian B., Shi F.* Recent development towards alkene hydroformylation catalysts integrating traditional homo- and heterogeneous catalysis // *Catal. Sci. Technol.* 2022. V. 12. N 16. P. 4962–4982. <https://doi.org/10.1039/D2CY00845A>
54. *Fell B., Geurts A.* Hydroformylierung mit rhodiumcarbonyl-tert.-amin-komplekxkatalysatoren // *Chemie Ing. Tech. CIT.* 1972. V. 44. N 11. P. 708–712. <https://doi.org/10.1002/cite.330441104>
55. *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>
56. *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>
57. *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. N 34. P. 11310–11319. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c03302>

58. Püschel S., Hammami E., Rösler T., Ehmman K.R., Vorholt A.J., Leitner W. Auto-tandem catalytic reductive hydroformylation with continuous multiphase catalyst recycling // *Catal. Sci. Technol.* 2022. <https://doi.org/10.1039/D1CY02000E>
59. Gorbunov D., Nenashева M., Maximov A., Karakhanov E. The synthesis of propanol from ethylene over homogeneous Rh/amine catalytic system via auto-tandem reductive hydroformylation // *Appl. Catal. A Gen.* 2024. V. 670. P. 119538. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119538>
60. 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. N 20. P. 7906–7912. <https://doi.org/10.1039/D2GC02534E>
61. Vanbésien T., Monflier E., Hapiot F. Rhodium-catalyzed one pot synthesis of hydroxymethylated triglycerides // *Green Chem.* 2016. V. 18. N 24. P. 6687–6694. <https://doi.org/10.1039/C6GC02706G>
62. Fuchs S., Lichte D., Dittmar M., Meier G., Strutz H., Behr A., Vorholt A.J. Tertiary amines as ligands in a four-step tandem reaction of hydroformylation and hydrogenation: An alternative route to industrial diol monomers // *ChemCatChem.* 2017. V. 9. N 8. P. 1436–1441. <https://doi.org/10.1002/cctc.201601518>
63. Corain B., Basato M., Zecca M., Braca G., Galletti A.M.R., Lora S., Palma G., Guglielminotti E. Direct synthesis of alcohols from n-olefins and syngas in the liquid phase catalyzed by rhodium supported on crosslinked acrylic resins // *J. Mol. Catal. Elsevier*, 1992. V. 73. N 1. P. 23–41. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(92\)80059-P](https://doi.org/10.1016/0304-5102(92)80059-P)
64. Basato M., Braca G., Brunelli M., Corain B., Lora S., Palma G., Raspolli Galletti A.M., Zecca M. Hydroformylation of olefins // Patent EP No 0448848 A1. 1990.
65. 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)
66. 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. N 3. P. L27–L30. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(92\)85004-Y](https://doi.org/10.1016/0304-5102(92)85004-Y)
67. Mitchell T.O., Whitehurst D.D. Olefin hydroformylation // Patent US No 4213921. 1980.
68. Allum K., Hancock R., Howell I., Pitkethly R., Robinson P. Supported transition metal complexes IV. Rhodium catalysts for the liquid phase hydroformylation of hexene-1 // *J. Catal.* 1976. V. 43. N 1–3. P. 322–330. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(76\)90317-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(76)90317-1)
69. Alvila L., Pakkanen T.A., Pakkanen T.T., Krause O. Catalytic hydroformylation of 1-hexene over $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$ supported on inorganic carrier materials // *J. Mol. Catal. Elsevier*. 1992. V. 75. N 3. P. 333–345. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(92\)80135-4](https://doi.org/10.1016/0304-5102(92)80135-4)
70. Naranov E., Sadovnikov A., Arapova O., Kuchinskaya T., Usoltsev O., Bugaev A., Janssens K., De Vos D., Maximov A. The in-situ formation of supported hydrous ruthenium oxide in aqueous phase during HDO of lignin-derived fractions // *Appl. Catal. B Environ.* 2023. V. 334. P. 122861. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122861>
71. Pospech J., Fleischer I., Franke R., Buchholz S., Beller M. Alternative metals for homogeneous catalyzed hydroformylation reactions // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2013. V. 52. N 10. P. 2852–2872. <https://doi.org/10.1002/anie.201208330>
72. Alvila L., Pakkanen T.A., Krause O. Hydroformylation of olefins catalysed by supported $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ with 2,2'-bipyridine or with other heterocyclic nitrogen base // *J. Mol. Catal. Elsevier*, 1993. V. 84. N 2. P. 145–156. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(93\)85047-W](https://doi.org/10.1016/0304-5102(93)85047-W)
73. Alvila L., Pursiainen J., Kiviaho J., Pakkanen T.A., Krause O. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/2,2'$ -bipyridine supported on inorganic carriers as 1-hexene hydroformylation catalysts // *J. Mol. Catal. Elsevier*, 1994. V. 91. N 3. P. 335–342. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(94\)00044-1](https://doi.org/10.1016/0304-5102(94)00044-1)
74. Haukka M., Pakkanen T.A. Preparation of supported heterogeneous catalysts by pulse impregnation: application to $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/2,2'$ -bipyridine/ SiO_2 catalyst // *J. Catal. Academic Press*, 1994. V. 148. N 1. P. 315–322. <https://doi.org/10.1006/JCAT.1994.1212>
75. Haukka M., Alvila L., Pakkanen T.A. Catalytic activity of ruthenium 2,2'-bipyridine derived catalysts in 1-hexene hydroformylation and 1-heptanal hydrogenation // *J. Mol. Catal. A Chem. Elsevier*, 1995. V. 102. N 2. P. 79–92. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(95\)90043-8](https://doi.org/10.1016/1381-1169(95)90043-8)
76. 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. N 3. P. 281–290. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(92\)85019-C](https://doi.org/10.1016/0304-5102(92)85019-C)
77. Garrou P.E., Hartwell G.E. Amine-resin supported rhodium-cobalt carbonyl bimetallic clusters as novel hydroformylation catalysts // Patent US No 4144191A. 1979.
78. Alvila L., Joutsimo M., Krause O., Pakkanen T. Catalyst for producing alcohol from olefins by hydroformylation // Patent US No 4652539A. 1987.
79. Hanna D.G., Shylesh S., Parada P.A., Bell A.T. Hydrogenation of butanal over silica-supported Shvo's catalyst and its use for the gas-phase conversion of propene to butanol via tandem hydroformylation and hydrogenation // *J. Catal.* 2014. V. 311. P. 52–58. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.11.012>
80. Ahlers S.J., Bentrup U., Linke D., Kondratenko E.V. An Innovative approach for highly selective direct

- conversion of CO₂ into propanol using C₂H₄ and H₂ // *ChemSusChem*. 2014. V. 7. N 9. P. 2631–2639.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201402212>
81. *Mavlyankariev S.A., Ahlers S.J., Kondratenko V.A., Linke D., Kondratenko E.V.* Effect of support and promoter on activity and selectivity of gold nanoparticles in propanol synthesis from CO₂, C₂H₄, and H₂ // *ACS Catal.* 2016. V. 6. N 5. P. 3317–3325.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00590>
 82. *Truong D.D., Pham P.T.M., Kondratenko E.V., Le M.T.* Au/SiO₂ — based catalysts for propanol/propanal synthesis from CO₂, C₂H₄, and H₂ in a dual-reactor system // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2022. V. 10. N 50. P. 16548–16554.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c03992>
 83. *Irshad M., Jo H., Ahmed S., Yoon W., Kim S.K., Chun H.-J., Kim J.* Tandem reductive hydroformylation: A mechanism for selective synthesis of straight-chain α-alcohols by CO₂ hydrogenation // *Appl. Catal. B Environ. Energy.* 2025. V. 365. P. 124978.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.124978>
 84. *Kalck P., Urrutigoity M.* Tandem hydroaminomethylation reaction to synthesize amines from alkenes // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. N 7. P. 3833–3861.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00667>
 85. *Lin H., Ding W., Zhu Y.* Insights into heterogeneous catalysis for the hydroamination and hydroaminomethylation processes of olefins // *ChemNanoMat.* 2025. V. 11. N 5.
<https://doi.org/10.1002/cnma.202500038>
 86. *Sudheesh N., Shukla R.S.* Rhodium exchanged ETS-10 and ETS-4: Efficient heterogeneous catalyst for hydroaminomethylation // *Appl. Catal. A Gen.* 2014. V. 473. P. 116–124.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.01.002>
 87. *Li X., Li L., Qin T., Gun G., Lin T., Zhong L.* Atomically dispersed Rh on hydroxyapatite as an effective catalyst for tandem hydroaminomethylation of olefins // *Mol. Catal.* 2021. V. 509. P. 111671.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111671>
 88. *Li Y., Tang Y., Tao F. (Feng).* C–N Coupling through Hydroaminoalkylation on a single-atom Rh heterogeneous catalyst // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2023. V. 62. N 15.
<https://doi.org/10.1002/anie.202214332>
 89. *Sudheesh N., Shukla R.S.* Rhodium complex encapsulated functionalized hexagonal mesoporous silica for heterogeneous hydroaminomethylation // *Appl. Catal. A Gen.* 2013. V. 453. P. 159–166.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.12.021>
 90. *Schneider M.J., Lijewski M., Woelfel R., Haumann M., Wasserscheid P.* Continuous gas-phase hydroaminomethylation using supported ionic liquid phase catalysts // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2013. V. 52. N 27. P. 6996–6999.
<https://doi.org/10.1002/anie.201301365>
 91. *Dutta B., Schwarz R., Omar S., Natour S., Abu-Reziq R.* Homogeneous and semi-heterogeneous magnetically retrievable bis-N-heterocyclic carbene rhodium(I) based catalysts for selective hydroaminomethylation reactions // *European J. Org. Chem.* 2015. V. 2015. N 9. P. 1961–1969.
<https://doi.org/10.1002/ejoc.201403526>
 92. *Горбунов Д.Н., Ненашева М.В., Теренина М.В., Суникова Н.А., Кардашева Ю.С.* Гетерогенные родий-содержащие катализаторы гидроаминометилирования на основе гибридных органо-неорганических материалов // *ЖПХ.* 2024. V. 97. N 7–8. P. 566–574.
 93. *Singh A.S., Jindani S., Ganguly B., Biradar A.V.* Highly regioselective tandem hydroformylation of substituted styrene using iminophosphine rhodium complex immobilized on carbon // *J. Ind. Eng. Chem.* 2022. V. 112. P. 218–232.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.05.016>
 94. *Prasad R.R.R., Dawson D.M., Cox P.A., Ashbrook S.E., Wright P.A., Clarke M.L.* A Bifunctional MOF catalyst containing metal–phosphine and lewis acidic active sites // *Chem. — A Eur. J.* 2018. V. 24. N 57. P. 15309–15318.
<https://doi.org/10.1002/chem.201803094>
 95. *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>
 96. *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>
 97. *Buccioli F., Gaudino E.C., Villa A., Valsania M.C., Bellomi S., Tabasso S., Cravotto G., Manzoli M.* One-pot microwave-assisted olefin hydroaminomethylation over bifunctional heterogeneous Rh catalysts // *ChemCatChem.* 2025. V. 17. N 12.
<https://doi.org/10.1002/cctc.202500268>
 98. *Yuan X., Zhang X., Zheng Z., Sun S., Jia X., Dong S.* Highly active and regioselective hydroaminomethylation of olefins catalyzed by Rh/sulfoxantphos with ZSM-5 // *Chem. Commun.* 2024. V. 60. N 35. P. 4667–4670.
<https://doi.org/10.1039/D4CC00663A>
 99. *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>
 100. *Qian C., Zheng Q., Ji J., Liang G., Tu B., Tu T.* Imidazolium carboxylates boost Ru-catalyzed hydroaminomethylation of olefins with CO₂ // *Chem Catal.* 2023. V. 3. N 11. P. 100787.
<https://doi.org/10.1016/j.checat.2023.100787>
 101. *Liu X., Hamasaki A., Yamane Y., Aikawa S., Ishida T., Haruta M., Tokunaga M.* Gold nanoparticles assisted

- formation of cobalt species for intermolecular hydroaminomethylation and intramolecular cyclocarbonylation of olefins // *Catal. Sci. Technol.* 2013. V. 3. N 11. P. 3000.
<https://doi.org/10.1039/c3cy00336a>
102. Sun K., Su T., Lu G., Franke R., Neumann H., Beller M. A Highly dispersed heterogeneous cobalt catalyst for efficient domino hydroformylation reductive amination of olefins // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2025. V. 64. N 9.
<https://doi.org/10.1002/anie.202419370>
103. Beller M., Kragl U., Paetzold E., Neubert L., Kollmorgen P. Method for producing acetals // Patent WO No 2009100854 A2. 2009.
104. Lappe P., Schmid K., Soellner R., Springer H. Fragrances based on cyclic acetals // Patent EP. No 1316553. 2005.
105. Fleute-Schlachter I., Heldt S., Kempers P., Schoerken U., Paetzold E., Kragl U. Alkoxyated glycerol acetals and their derivatives // Patent EP. No 2305662 B1. 2013.
106. Güemez M.B., Requies J., Agirre I., Arias P.L., Barrio V.L., Cambra J.F. Acetalization reaction between glycerol and n-butyraldehyde using an acidic ion exchange resin. Kinetic modelling // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 228. P. 300–307.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.107>
107. Silva P.H.R., Gonçalves V.L.C., Mota C.J.A. Glycerol acetals as anti-freezing additives for biodiesel // *Bioresour. Technol.* 2010. V. 101. N 15. P. 6225–6229.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.101>
108. Горбунов Д.Н., Егзарьянц С.В., Кардашева Ю.С., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Синтез циклических ацеталей в процессе гидроформилирования окт-1-ена в присутствии полиолов // *Известия РАН.* 2015. № 4. С. 943–947.
[Gorbunov D.N., Egazaryants S.V., Kardasheva Y.S., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Synthesis of cyclic acetals by hydroformylation of oct-1-ene in the presence of polyols // *Russ. Chem. Bull.* 2015. V. 64. N 4. P. 943–947.
<https://doi.org/10.1007/s11172-015-0959-6>]
109. Gorbunov D., Nenashева M., Terenina M., Kardasheva Y., Maksimov A., Karakhanov E. Methyl formate: how it can be used as formyl group source for synthesis of aldehydes via hydroformylation? // *ChemistrySelect.* 2020. V. 5. N 21. P. 6407–6414.
<https://doi.org/10.1002/slct.202001327>
110. Liu H., Liu L., Guo W.-D., Lu Y., Zhao X.-L., Liu Y. Phosphine-ligated Ir(III)-complex as a bi-functional catalyst for one-pot tandem hydroformylation-acetalization // *J. Catal.* 2019. V. 373. P. 215–221.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.04.004>
111. Liu H., Yao Y.-X., Shang H.-Y., Yang D., Tian Y.Y. Iridium–aluminium trichloride co-catalysed hydroformylation–acetalization of olefins with H₂O as the hydrogen source // *React. Chem. Eng.* 2023. V. 8. N 4. P. 778–783.
<https://doi.org/10.1039/D2RE00469K>
112. Горбунов Д.Н., Ненашева М.В., Синикова Н.А., Кардашева Ю.С., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Тандемная реакция гидроформилирования-ацетализации с применением водорастворимой каталитической системы: перспективный способ получения ценных кислородсодержащих соединений из олефинов и полиолов // *ЖПХ.* 2018. Т. 91. № 6. С. 859–865.
[Gorbunov D.N., Nenashева M.V., Sinikova N.A., Kardasheva Y.S., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Tandem hydroformylation–acetalization using a water-soluble catalytic system: a promising procedure for preparing valuable oxygen-containing compounds from olefins and polyols // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. № 6. P. 990–995.
<https://doi.org/10.1134/S1070427218060174>]
113. Gorbunov D., Nenashева M., Gorbunov A., Matsukevich R., Maximov A., Karakhanov E. One-pot synthesis of short-chain cyclic acetals via tandem hydroformylation–acetalization under biphasic conditions // *React. Chem. Eng.* 2021. V. 6. N 5. P. 839–844.
<https://doi.org/10.1039/D1RE00070E>
114. Горбунов Д.Н., Шукина Т.В., Кардашева Ю.С., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Катионообменные смолы в тандемном процессе гидроформилирования // *Нефтехимия.* 2016. Т. 56. № 5. С. 483–488
[Gorbunov D.N., Shchukina T.V., Kardasheva Y.S., Sinikova N.A., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Cation-exchange resins in the hydroformylation–acetalization tandem reaction // *Petrol. Chemistry.* 2016. V. 56. N 8. P. 711–716.
<https://doi.org/10.1134/S0965544116080065>].
115. Rodrigues F.M.S., Dias L.D., Calvete M.J.F., Maria T.M.R., Rossi L.M., Pombeiro A.J.L., Martins L.M.D.R.S., Pereira M.M. Immobilization of Rh(I)-N-xantphos and Fe(II)-C-scorpionate onto magnetic nanoparticles: reusable catalytic system for sequential hydroformylation/acetalization // *Catalysts.* 2021. V. 11. N 5. P. 608.
<https://doi.org/10.3390/catal11050608>
116. Li X., Qin T., Li L., Wu B., Lin T., Zhong L. One-pot synthesis of acetals by tandem hydroformylation-acetalization of olefins using heterogeneous supported catalysts // *Catal. Letters.* 2021. V. 151. N 9. P. 2638–2646.
<https://doi.org/10.1007/s10562-020-03504-5>
117. Singh A.S., Kachgunde H.G., Ravi K., Naikwadi D.R., Biradar A.V. Bifunctional heterogeneous catalyst: A sustainable route for cyclic acetals synthesis through tandem hydroformylation-acetalization reaction // *Mol. Catal.* 2024. V. 555. P. 113859.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2024.113859>
118. Shu Z., Zhao X.-X., Zheng Z., Zhang X., Zhang Y., Sun S., Chen J., Xie C., Yuan B., Jia X. Co-catalysis of rhodium/phosphoramidite catalyst and ZSM-35(10) for the tandem hydroformylation–acetalization of olefins // *Chem. Commun.* 2023. V. 59. N 35. P. 5237–5240.
<https://doi.org/10.1039/D3CC00488K>

119. *Shu Z., Zhang X., Meng W., Yu Z., Zhou Y., Chen C., Yuan B., Jia X.* Composite Catalyst of Rh/POP-BINAPa&PPh₃@ZSM-35(10) for the heterogeneous tandem hydroformylation–acetalization of olefins // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2024. V. 12. N 6. P. 2430–2438.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c07517>
120. *Bohnen H.-W., Cornils B.* Hydroformylation of alkenes: An industrial view of the status and importance. 2002. P. 1–64.
[https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(02\)47005-8](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(02)47005-8)
121. *Kollár L., Pongrácz P.* Tandem hydroformylation/aldol condensation reactions: Synthesis of unsaturated ketones from olefins // *J. Organomet. Chem.* 2018. V. 866. P. 184–188.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.04.031>
122. *Li Y.-Q., Zhou Q., Wang D.-L., Wang P., Lu Y., Liu Y.* Co-catalysis for one-pot tandem hydroformylation-aldol condensation-hydrogenation with involvement of phosphino-phosphonium based bi-functional ligand and aniline // *Mol. Catal.* 2017. V. 439. P. 25–30.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.06.019>
123. *Deshpande R.* Biphasic catalysis for a selective oxo–Mannich tandem synthesis of methacrolein // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2004. V. 211. N 1–2. P. 49–53.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.10.010>
124. *Strohmann M., Vorholt A.J., Leitner W.* Branched tertiary amines from aldehydes and α -olefins by combined multiphase tandem reactions // *Chem. – A Eur. J.* 2022. V. 28. N 58.
<https://doi.org/10.1002/chem.202202081>
125. *Fang X., Jackstell R., Börner A., Beller M.* Domino hydroformylation/aldol condensation/hydrogenation catalysis: highly selective synthesis of ketones from olefins // *Chem. – A Eur. J.* 2014. V. 20. N 48. P. 15692–15696.
<https://doi.org/10.1002/chem.201404294>
126. *Sudheesh N., Shukla R.S.* Investigations on different efficient strategies for the selective synthesis of jasminaldehyde over HRhCO(PPh₃)₃–hexagonal mesoporous silica and chitosan catalysts // *React. Kinet. Mech. Catal.* 2022. V. 135. N 3. P. 1485–1502.
<https://doi.org/10.1007/s11144-022-02196-9>
127. *Omar S., Dutta B., Natour S., Abu-Reziq R.* Rhodium-complexed hyperbranched poly(ethyleneimine) and polyamidoamine and their non-covalent immobilization on magnetic nanoparticles // *J. Organomet. Chem.* 2016. V. 818. P. 48–57.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.05.021>
128. *Sharma S.K., Srivastava V.K., Shukla R.S., Parikh P.A., Jasra R.V.* One-pot synthesis of C₈ aldehydes/alcohols from propylene using eco-friendly hydrotalcite supported HRhCO(PPh₃)₃ catalyst // *New J. Chem.* 2007. V. 31. N 2. P. 277.
<https://doi.org/10.1039/b616977e>
129. *Sharma S.K., Parikh P.A., Jasra R.V.* Synthesis of 2-methylpentanol from ethylene in single pot using eco-friendly HRhCO(PPh₃)₃ supported on activated hydrotalcite as a multi-functional catalyst // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2009. V. 301. N 1–2. P. 31–38.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.11.004>
130. *Gäumann P., Rohrbach T., Artiglia L., Ongari D., Smit B., van Bokhoven J. A., Ranocchiaro M.* Tandem hydroformylation-aldol condensation reaction enabled by Zn-MOF-74 // *Chem. – A Eur. J.* 2023. V. 29. N 38. P. e202300939.
<https://doi.org/10.1002/chem.202300939>
131. *Yang Y., Tan M., Cao G., Gao X., Song F., Han Y., Zhang Q.* Dual-site catalyzed heterogeneous hydroformylation-aldol condensation tandem reaction in phosphinized microenvironment over MOF-808 // *Chem. Eng. J.* 2025. V. 506. P. 160033.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.160033>
132. *Yan T., Yao S., Dai W., Wu G., Guan N., Li L.* Self-aldol condensation of aldehydes over Lewis acidic rare-earth cations stabilized by zeolites // *Chinese J. Catal.* 2021. V. 42. N 4. P. 595–605.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63675-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63675-0)
133. *Tichit D., Coq B.* Catalysis by hydrotalcites and related materials // *CATTECH.* 2003. V. 7. N 6. P. 206–217.
<https://doi.org/10.1023/B:CATT.0000007166.65577.34>