

## КОБАЛЬТОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ И КАРБОАЛКОКСИЛИРОВАНИЯ: ИСТОРИЯ И ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ (обзор)

© Б. Г. Соколов<sup>1</sup>, В. В. Норин<sup>2</sup>, Е. А. Сидельникова<sup>2</sup>, А. В. Камешков<sup>3</sup>,  
Е. В. Сладковская<sup>4</sup>, В. П. Боярский<sup>5</sup>

<sup>1</sup> ООО «Оксохимнефть»,  
192236, г. Санкт-Петербург, ул. Софийская, д. 17, лит. А, офис 324

<sup>2</sup> ООО «ИХТЦ»,  
634050, г. Томск, ул. Беленца, д. 9/1, офис 251

<sup>3</sup> ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»,  
187110, Ленинградская обл., Киришский р-н, г. Кириши, шоссе Энтузиастов, д. 1

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

<sup>5</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9

E-mail: oxochim@mail.ru

Поступила в Редакцию 12 марта 2022 г.

После доработки 30 мая 2022 г.

Принята к публикации 24 июня 2022 г.

*Приведен обзор развития процесса синтеза кобальтовых катализаторов в реакциях гидроформилирования и карбоалкоксилирования, объединяемых в статье общим термином «оксосинтез». Рассмотрены теоретические основы классического синтеза карбониллов кобальта, основные направления современного развития оксосинтеза. Значительное внимание уделено катализаторам реакции карбоалкоксилирования, созданным на основе карбонильных комплексов кобальта. Проанализировано применение азотистых оснований в качестве промоторов катализаторов карбоалкоксилирования этилена и использование карбониллов кобальта на неорганической подложке. Описан альтернативный гетерогенному катализу подход к решению проблемы рецикла катализаторов оксосинтеза — терморегулируемый межфазный кобальтовый катализ.*

Ключевые слова: катализаторы; гидроформилирование; карбоалкоксилирование; карбонилы кобальта; азотистые основания; подложка; межфазный катализ

DOI: 10.31857/S0044461822050024, EDN: DIDQDU

### Введение

Развитие оксосинтеза (промышленного получения кислородсодержащих соединений карбонилированием алкенов) началось в 1938 г., когда немецкий химик

O. Roelen получил патент на гидроформилирование алкенов синтез-газом, катализируемое кобальтом на кизельгуре [1]. Хотя формально катализатор являлся гетерогенным, исследователи определили, что в условиях реакции при давлении синтез-газа более 100 атм

и повышенной температуре кобальт образует растворимые карбонильные комплексы, которые и катализуют реакцию. Уже в 1953 г. появилось краткое сообщение I. Wender, H. Sternberg, M. Orchin [2], которое подтвердило первоначальный постулат O. Roelen об участии  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  в каталитическом цикле. Поэтому O. Roelen (наряду с W. Reppe, который тогда же разработал технологию никель-катализируемого гидроксид- и алкоксикарбонилирования ацетилена, называемую также карбоксилированием) считается «отцом гомогенного катализа» [3]. Мировое промышленное производство альдегидов кобальт-катализируемым гидроформилированием началось в 1945 г., и с тех пор мощности постоянно нарастают, приближаясь в настоящее время к 107 т/год. Были разработаны промышленные технологии, направленные на усовершенствование рециркуляции кобальта и его модификацию с помощью фосфиновых лигандов [4]. В настоящее время сообщается о перспективных решениях, касающихся использования в качестве катализаторов катионных ацетилацетонатных комплексов кобальта с бисфосфиновыми лигандами [5, 6] или карбонила кобальта, модифицированного фосфиноксидами [7] и  $\text{NHC}$  [8], хотя промышленной реализации ничего из перечисленного пока не получило.

В последнее время на промышленных установках оксосинтеза в мире используются в основном катализаторы, созданные на основе карбонил кобальта и родия, модифицированных фосфинами. В реакции гидроформилирования пропилена и других низших олефинов кобальтовые катализаторы уступают по эффективности появившимся позднее родиевым. Тем не менее для получения альдегидов  $\text{C}_{10}$ – $\text{C}_{16}$  гидроформилированием высших олефинов альтернативы кобальтовым катализаторам пока нет, поэтому исследование их поведения в этой реакции по-прежнему актуально.

Химия карбонильных комплексов кобальта в условиях реакции гидроформилирования сравнительно хорошо изучена, полученные данные систематизированы и проанализированы в ряде работ, последними среди которых можно считать подробный обзор [9], главу в монографии [10] и статью [11]. В то же время за рамками рассмотрения большинства исследований остается вопрос образования каталитического комплекса в других реакциях оксосинтеза, прежде всего в реакциях гидроксид- и алкоксикарбонилирования алкенов (называемых часто карбоалкоксилирование), которые протекают в отсутствие  $\text{H}_2$  (за исключением примесей в  $\text{CO}$ ). Эти процессы менее изучены, чем гидроформилирование, хотя они имеют значительные перспективы для получения синтетических жирных

кислот, а также их производных, используемых в производстве более мягких и экологически менее опасных моющих средств, чем алилсульфонаты.

Цель обзора — проанализировать накопленные в литературе сведения о катализаторах и механизмических и технологических особенностях этого раздела оксосинтеза.

### Теоретические основы классического синтеза карбонил кобальта

Соли кобальта являются источником получения карбонил кобальта — катализатора процесса оксосинтеза. Из литературы известно, что карбонил кобальта  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  и  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  из его солей можно получить взаимодействием галогенидов кобальта с  $\text{CO}$  в присутствии акцепторов галогенов [12] или воздействием синтез-газа ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) на соли кобальта в органическом растворителе [13] (схема 1):

#### Схема 1



Для процесса гидроформилирования наиболее приемлемым является получение карбонил кобальта из его солей под воздействием  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , так как условия образования и стабильности карбонил кобальта совпадают с условиями протекания самой реакции оксосинтеза.

Реакция образования карбонил кобальта из его солей под воздействием  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  является автокаталитической [14, 15]. Согласно данным, полученным P. Chini [14] при исследовании реакции образования карбонил кобальта из 2-этилгексаноата кобальта, константа скорости этой реакции может рассчитываться по уравнению автокаталитической реакции, имеющей нулевой (или псевдонулевой) порядок по исходному компоненту:

$$k = \frac{2.3}{\tau} \lg \frac{a+x}{a}, \quad (\text{I})$$

где  $a$  — начальная концентрация карбонила кобальта,  $\tau$  — время от начала реакции (мин),  $(a+x)$  — концентрация карбонил кобальта через  $\tau$  мин,  $k$  — константа скорости реакции.

В выражение для скорости реакции кроме концентрации кобальта должны входить концентрации и остальных компонентов, участвующих в реакции (концентрации  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ ). Так как в экспериментах P. Chini концентрации  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  оставались постоянными, условно для расчета каждого опыта принималось,

что скорость реакции не зависит от концентрации СО и Н<sub>2</sub> в растворе. В дальнейшем в данной работе мы также условно будем называть константу  $k$ , полученную по уравнению (1), константой скорости реакции.

Приведенные выше работы заложили основы понимания закономерностей реакции образования карбониллов кобальта из его солей, используемой авторами ряда патентов и соответствующих статей [16–27].

В дальнейшем было исследовано влияние аниона, входящего в состав кобальтовой соли, давления, температуры и оснований Льюиса (спиртов, кетонов и аминов) на скорость перехода солей кобальта в карбонилы с целью выяснения возможного механизма реакции и получения данных, необходимых для расчета реакционных устройств, выбора оптимальной технологической схемы и обеспечения возможности регулирования и интенсификации процесса [28].

Используемые для образования катализатора соли кобальта могут быть растворимы или нерастворимы в применяемом растворителе. От этого зависит, будет ли реакция автокаталитической. Можно отметить такие закономерности:

— скорость превращения солей кобальта, растворимых в применяемом растворителе, не зависит существенно от вида аниона; зависимости процент превращения–время для ацетата, бутирата и нафтената кобальта незначительно отличаются друг от друга;

— в случае, когда соль нерастворима, реакция не является автокаталитической. По-видимому, в данном случае реакция протекает в диффузионной области, так как повышение температуры на 40°C незначительно влияет на скорость перехода ацетата кобальта в карбонил в толуоле; не сказывается также и увеличение вдвое концентрации первичного карбонила кобальта, являющегося катализатором процесса.

Для протекания реакции образования карбониллов кобальта из его солей парциальное давление СО в ходе реакции должно быть не ниже определенной величины, зависящей от температуры, при которой проводится реакция. С повышением температуры повышается величина необходимого парциального давления СО. Так, при температуре 110°C это давление составляет 3 атм, а при температуре 170°C — 22 атм. Зависимость между  $\lg p_{\text{СО}}$  ( $p_{\text{СО}}$  — необходимое парциальное давление СО) и обратной абсолютной температурой ( $1/T$ ) выражается прямой. Парциальное давление СО, необходимое при любой данной температуре, находящейся в вышеуказанном интервале, для протекания реакции образования карбониллов кобаль-

та из его солей лежит ниже давления, необходимого при той же температуре для реакции образования карбониллов из металлического кобальта [29].

Повышение парциального давления СО выше необходимого при данной температуре приводит к замедлению скорости реакции образования карбониллов кобальта из его солей. Линейная зависимость обратной величины наблюдаемой константы скорости от парциального давления СО говорит о том, что концентрация последнего в данных условиях входит в кинетическое уравнение в степени (–1). Энергия активации (здесь и далее — кажущаяся) реакции образования карбониллов кобальта из его солей, определенная на основании измерения зависимости скорости реакции от температуры составляет 71 кДж·моль<sup>–1</sup>.

Скорость реакции образования карбониллов кобальта из его солей значительно возрастает при наличии в системе оснований Льюиса — кетонов, спиртов, альдегидов и аминов. Примерно в одинаковой степени реакцию ускоряют кетоны, альдегиды и спирты, и в значительно более сильной степени реакция ускоряется аминами: пиридином, анилином, дигексиламином [28].

При концентрации альдегидов, спиртов и кетонов в смеси до 0.5–1 моль·л<sup>–1</sup> их присутствие не оказывает существенного воздействия на скорость реакции. Дальнейшее увеличение концентрации основания Льюиса вначале приводит к пропорциональному возрастанию скорости реакции, но затем реакция замедляется. Например, при проведении реакции в чистом метиловом спирте скорость ее близка к ее скорости в толуоле, т. е. значительно ниже, чем в том случае, когда реакция проводилась в смеси толуола и метанола при концентрации метилового спирта 3.88 моль·л<sup>–1</sup>.

При добавке пиридина данное явление проявляется более резко. При концентрации пиридина 0.92 моль·л<sup>–1</sup> скорость реакции ниже, чем при его концентрации 0.46 моль·л<sup>–1</sup>, а при концентрации пиридина 1.84 моль·л<sup>–1</sup> реакция вообще не протекает.

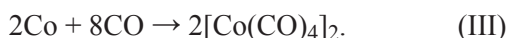
При наличии в растворе олефина сначала протекает реакция превращения солей кобальта в карбонилы, а затем — реакция оксосинтеза. Кривые изменение давления–время на участке перехода солей кобальта в карбонилы совпадают для случая перехода соли в карбонилы и для случая гидроформилирования крекинг-парафина на солях кобальта. До полного перехода солей кобальта в карбонилы реакция оксосинтеза не протекает.

Полученные данные позволяют выбрать и рассчитать в каждом отдельном случае оптимальный

вариант технологического узла процесса, в котором происходит образование карбониллов кобальта из его солей. Кроме того, приведенные результаты дают возможность уточнить механизм реакции.

В литературе были приведены два механизма этой реакции. Первый из них — механизм, предложенный I. Wender и соавт. [30]. Он предполагает восстановление водородом  $\text{Co}^{2+}$  до  $\text{Co}^0$ , который под действием CO переходит в  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Схематически этот механизм может быть изображен следующим образом (схема 2):

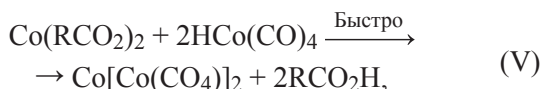
#### Схема 2



Данная схема не объясняет ни автокаталитический характер реакции, ни замедление реакции с повышением давления CO.

К другому механизму, называемому самими авторами рабочей гипотезой, пришел P. Chini [15], изучавший реакцию образования  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  из 2-этилгексаноата кобальта. P. Chini предложил следующую схему (Схема 3):

#### Схема 3

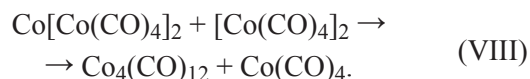


Эта схема объясняет каталитическое действие  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  в реакции и, следовательно, ее автокаталитический характер. Предположение, что первая стадия является наиболее медленной, а значит, определяющей суммарную скорость, удовлетворительно объясняет возрастание скорости реакции с повышением давления  $\text{H}_2$ .

Недостатком этой схемы является то, что она не объясняет тормозящего действия CO на реакцию. При объяснении этого явления P. Chini отказался от приведенного выше механизма. Он предположил, что повышение давления CO вызывает уменьшение концентрации  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ , в присутствии которого возможно возникновение в системе  $\text{Co}(\text{CO})_4$ , а скорость образования из последнего  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  является

значительно большей, чем из  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Образование  $\text{Co}(\text{CO})_4$ , согласно P. Chini, происходит следующим образом (схема 4):

#### Схема 4



Возможность данных реакций следует из изученных в работе [16] свойств карбониллов кобальта.

Вероятность приводимого механизма остается сомнительной, так как он не объясняет ускорение реакции с повышением давления  $\text{H}_2$  и не дает количественного объяснения отрицательного влияния CO на скорость реакции.

Была исследована возможность использования известного из кинетических исследований оксореакции положения о пропорциональности скорости реакции гидроформилирования концентрации кобальта в виде  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Предполагалось проводить оксореакцию с использованием в качестве источника карбониллов кобальта его солей и по изменению скорости оксореакции судить о скорости образования карбониллов кобальта. После эксперимента по гидроформилированию с различной концентрацией  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (0.2 и 0.1% по кобальту) были проведены реакции гидроформилирования в присутствии солей кобальта. При этом было обнаружено, что реакции предшествует индукционный период, величина которого зависит от количества вводимого вместе с солью  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . После окончания индукционного периода скорость реакции гидроформилирования соответствовала в самом начале скорости реакции, наблюдаемой при введении в систему  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  в концентрации (по кобальту), равной вводимой его концентрации в виде соли. Для объяснения этого явления было сделано предположение, что образующийся в ходе реакции гидрокарбонил не катализирует оксореакцию, а связывается с ионом кобальта в кобальтовую соль гидрокарбонила. До полного перехода соли кобальта в карбонилы реакция гидроформилирования не протекает. Оксореакция начинается тогда, когда заканчивается образование карбониллов кобальта, причем скорость гидроформилирования соответствует скорости, наблюдаемой при введении в систему кобальта в той же концентрации в виде  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .

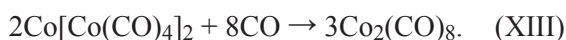
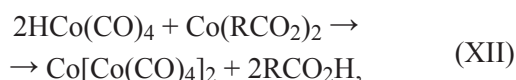
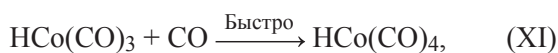
Таким образом, можно предположить, что карбонил кобальта образуется из кобальтовой соли гидрокарбонила под действием CO, и механизм реакции

соответствует приводимой выше схеме рабочей гипотезы Р. Chini (схема 2). Существование всех стадий приведенной схемы весьма вероятно. Известно [31], что в рассматриваемых условиях из  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  может обратимо образовываться  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  [реакция (IV)], который проявляет кислотные свойства. Его кислотность, по данным разных исследователей, изменяется в очень широких пределах. Так, в работе [31] авторы указывают, что эта кислотность сопоставима с кислотностью соляной кислоты, а в работе [32] утверждается, что  $\text{p}K_a$   $\text{HCo}(\text{CO})_4$  составляет 8.3. Вероятно, такое различие связано с разными условиями определения кислотности в этих работах, и  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  все же можно отнести к кислотам средней силы. Поэтому реакция (V) схемы 2 является весьма вероятной, так как представляет собой взаимодействие соли кобальта и слабой кислоты с более сильной кислотой. Реакция (VI) — образование  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  из  $\text{Co}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  — описана в патенте [23]. Ее теоретическая возможность доказана в литературе [15] на основании сравнения окислительно-восстановительных потенциалов  $\text{Co}(\text{CO})_4/(\text{Co}(\text{CO})_4^+ + e)$  и  $(\text{Co}^{2+} + 2e)/\text{Co}^0$ .

Отсюда следует, что все стадии приведенной схемы представляются весьма вероятными. Однако, как было отмечено выше, эта схема не объясняет зависимость скорости реакции от парциального давления  $\text{CO}$ , что заставило Р. Chini отказаться от нее.

Но можно предложить и альтернативное объяснение. В [28] влияние  $\text{CO}$  на реакцию объясняется предположением, что в условиях реакции  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  [неактивный в реакции образования  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ] находится в равновесии с активным  $\text{Co}_2(\text{CO})_7$ , обратимо образующимся из  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  в результате диссоциации  $\text{CO}$ . Вся схема, согласно приведенному предположению, может быть представлена следующим образом (схема 5):

**Схема 5**



Согласно приведенному механизму:

$$v = k_2(c_1 - X)c_{\text{H}_2}, \quad (2)$$

где  $v$  — скорость реакции образования активной каталитической формы,  $k_2$  — константа скорости реакции (X),  $c_1$  — начальная концентрация  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $X$  — концентрация  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  в растворе,  $c_{\text{H}_2}$  — концентрация  $\text{H}_2$  в растворе.

Для реакции (IX) выполняется соотношение (3):

$$K_p = \frac{(c_1 - X)c_{\text{CO}}}{X}, \quad (3)$$

где  $K_p$  — константа равновесия реакции (IX),  $c_{\text{CO}}$  — концентрация  $\text{CO}$  в растворе.

Тогда скорость реакции образования активной каталитической формы равна:

$$v = \frac{k_2 c_1 c_{\text{H}_2} K_p}{K_p + c_{\text{CO}}} \quad (4)$$

или

$$v = \frac{dc_1}{dt} = k_2 c_1 A, \quad (5)$$

где

$$A = \frac{K_p c_{\text{H}_2}}{K_p + c_{\text{CO}}}.$$

При постоянной в ходе реакции концентрации  $\text{H}_2$  ( $c_{\text{H}_2}$ ),  $\text{CO}$  ( $c_{\text{CO}}$ ) и постоянной температуре (обычные условия проведения опытов)  $A$  — величина постоянная.

Для этого случая, интегрируя (5), получим

$$\frac{\ln c_1 / \alpha}{\tau} = \frac{k_2 c_{\text{H}_2} K_p}{K_p + c_{\text{CO}}} = k, \quad (6)$$

где  $k$  — величина, вычисляемая из экспериментальных данных;  $\alpha$  — исходная концентрация  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .

Из уравнения (6) следует:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_2 c_{\text{H}_2}} + \frac{c_{\text{CO}}}{k_2 c_{\text{H}_2} K_p} \quad (7)$$

или

$$\frac{c_{\text{H}_2}}{k} = \frac{1}{k_2} + \frac{c_{\text{CO}}}{k_2 K_p}. \quad (8)$$

Так как в исследуемой области (давлений и температур) концентрация CO и H<sub>2</sub> в жидкости пропорциональна парциальным давлениям этих газов, из уравнения (8), выведенного на основании предложенного механизма реакции, следует, что должна иметь место линейная зависимость между  $p_{H_2}/k$  и  $p_{CO}$  (где  $p_{H_2}$  и  $p_{CO}$  — парциальные давления H<sub>2</sub> и CO соответственно).

Для проверки этого уравнения были проведены эксперименты при различных парциальных давлениях CO и H<sub>2</sub>, так как значения  $k$  слабо зависят от степени превращения, т. е. незначительно изменяются в ходе опыта. Поэтому для расчетов можно использовать средние значения  $k_{ср}$  для каждого опыта при усредненных значениях  $p_{CO}$  и  $p_{H_2}$ . Было показано, что  $p_{H_2}/k$  линейно зависит от  $p_{CO}$ , т. е. результаты экспериментов описываются уравнением (5), что является подтверждением правильности предложенного механизма реакции образования карбониллов кобальта из его солей.

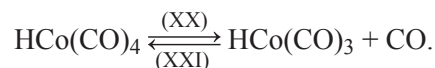
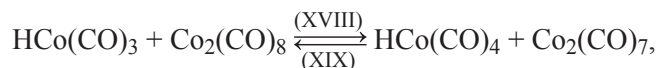
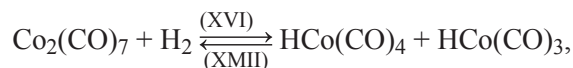
На основании полученных результатов, а также данных по растворимости CO и H<sub>2</sub> при их совместном присутствии были определены значения констант  $k_2$  и  $K_p$  в уравнении (8). Величина  $K_p$  реакции образования Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> кобальта из Co<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub> при 95°C составила 0.17 моль·л<sup>-1</sup>. Величина константы скорости реакции образования HCo(CO)<sub>4</sub> из Co<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub> при 95°C найдена равной 0.19 л·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>.

Для подтверждения правильности механизма реакции представляло интерес определить скорость перехода Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> в HCo(CO)<sub>4</sub>. В ходе эксперимента было найдено, что скорость перехода Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> в гидрокарбонил, отнесенная к концентрации Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, при  $T = 100^\circ\text{C}$  и давлении 200 атм ( $p_{CO} = p_{H_2} \sim 100$  атм) составляет 0.42. Значение скорости этой реакции, рассчитанное на основании данных по образованию карбониллов кобальта из его солей, составило 0.49, т. е. наблюдалось удовлетворительное соответствие, что дополнительно подтверждало правильность механизма реакции.

Однако при исследовании кинетики реакции образования HCo(CO)<sub>4</sub> было обращено внимание на индукционный период, предшествующий ее протеканию. Его продолжительность значительно уменьшается с ростом температуры и при 115°C составляет около 2 мин. Для объяснения индукционного периода было сделано предположение, что и в этом случае реакция протекает по цепному механизму.

Согласно этому предположению, механизм реакции образования HCo(CO)<sub>4</sub> из Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> может быть представлен в виде следующей схемы (схема 6):

### Схема 6



Согласно этой схеме явление автоускорения может наблюдаться в ряде случаев: например, если скорости реакций (XIV) и (XV) соизмеримы со скоростью реакции (XVI) и значительно ниже скорости реакции (XVIII) или если образование Co<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub> по маршруту (XVI) или (XX) и далее (XVIII) быстрее, чем по маршруту (XIV).

Установленная зависимость между парциальным давлением CO, необходимым для образования карбониллов кобальта из его солей, и температурой отражает, по-видимому, условия протекания последней стадии предложенного механизма этой реакции.

Обобщая основные закономерности реакции образования карбониллов кобальта из его солей данным механизмом, мы не рассматривали случая, когда в системе отсутствует Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, варианта, практически возможного при запуске установки и экспериментально воспроизводимого введением в опыт лишь одной соли кобальта без Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>.

В этом случае, по-видимому, происходит первоначальное прямое восстановление водородом незначительного количества двухвалентного кобальта до кобальта с нулевой валентностью, и последний под действием CO переходит в Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>.

После образования незначительных количеств Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> реакция будет протекать согласно основным закономерностям, изложенным выше, и описываться приведенным механизмом.

Восстановление водородом Co<sup>2+</sup> до Co<sup>0</sup> с последующим образованием из него под действием CO Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> описано в литературе [13], однако эта реакция является значительно более медленной. Так, отмечается [28], что в идентичных по температуре и давлению условиях ( $T = 100^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{синтез-газа}} = 200$  атм) без добавления Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> в течение 5 ч не удалось отметить падения давления при введении в автоклав соли кобальта. При 140°C время реакции в этом случае составляет 2 ч [13], в то время как в идентичных

условиях в присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  реакция заканчивалась за 5 мин [28].

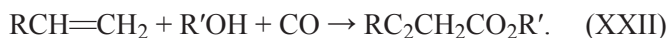
Таким образом, влиянием реакции прямого восстановления водородом двухвалентного кобальта можно пренебречь при изучении реакции образования карбонил кобальта из его солей, однако эта реакция дополняет приведенный выше механизм. По-видимому, переоценкой значения этой стадии или неправильным пониманием механизма реакции объясняется часто приводимое в патентной литературе мнение, что при применении солей кобальта в качестве источника получения катализатора процесса оксосинтеза необходимы более высокие температуры (150–200°C) и давления (200–300 атм), чем при осуществлении реакции с введением в реактор раствора карбонил кобальта.

При рассмотрении механизма образования карбонил кобальта из его солей не рассматривался механизм влияния на скорость реакции добавления оснований Льюиса. Сольватация координационно-ненасыщенных соединений растворителем, являющимся основанием Льюиса, стабилизирует его. Это приводит, с одной стороны, к возрастанию концентрации активного каталитического комплекса в растворе, а с другой — к уменьшению его реакционной способности. Влияние оснований на скорость перехода солей кобальта в карбонилы, связанное с ускорением образования  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  из  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , позволяет дополнительно высказать предположение, что ускоряющее действие пиридина в реакции гидроалкокцилирования не ограничивается ускорением распада ацилкобальткарбонил кобальта, а введение пиридина ускоряет также образование  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  [28].

### Кобальткарбонильный катализ реакции карбоалкокцилирования

Альтернативой реакции гидроформилирования для получения кислородсодержащих органических соединений из олефинов является реакция карбоалкокцилирования (схема 7):

#### Схема 7

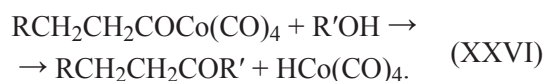
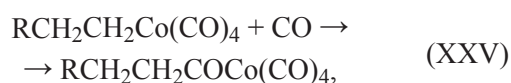
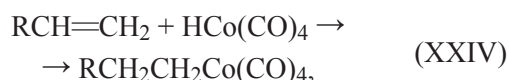
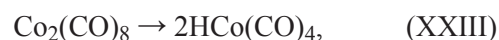


С технологической точки зрения этот процесс имеет ряд отличительных особенностей и преимуществ по сравнению с реакцией гидроформилирования [33]. Во-первых, карбоалкокцилирование происходит при существенно более мягких условиях (температура 70–130°C, давление CO до 8.0 МПа). Во-вторых, при

этом можно достичь большей номенклатуры востребованных конечных продуктов, таких как пропилпропионат и диэтилкетон. К недостаткам способа относится необходимость проведения процесса при относительно высоком массовом содержании кобальта в системе (1–5%), а также сложность разделения полученной в ходе процесса смеси.

Классический механизм реакции гидроформилирования, корректность которого является общепризнанной [34], предполагает, что катализ осуществляется  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  (схема 8):

#### Схема 8

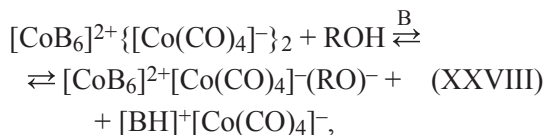


Для выяснения вопроса, что является катализатором реакции карбоалкокцилирования при отсутствии в системе заметного количества  $\text{H}_2$ , было предпринято изучение превращения карбонил кобальта в метаноле в условиях реакции карбоалкокцилирования (схема 7,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ ) [35]. Реакцию проводили под давлением CO в среде метанола с добавкой пиридина, катализаторный раствор предварительно подвергали термической обработке под давлением CO (активации). Исходные компоненты катализаторного раствора —  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , метанол, пиридин — являются либо предшественниками катализатора, либо его промоторами, но никак не являются каталитически активными. Активацию проводили без добавления  $\text{H}_2$ , что практически исключает традиционный маршрут синтеза  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  — реакцию (XXIII).

Долгое время обсуждалась гипотеза о специфической каталитической частице — «кобальтпиридиневом комплексе», образующемся из  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  в присутствии пиридина [36]. Более разумной, однако, представляется несколько иная точка зрения: каталитически активный комплекс не специфичен и образуется в среде спиртов с добавлением пиридина и других органических оснований в связи с протеканием реакции диспропорционирования  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  и последующих кислотно-основных реакций [35, 37, 38] (схема 9). При этом в качестве основания В может

выступать и сам спирт, в среде которого проводится реакция.

### Схема 9



Состояние карбонильных комплексов кобальта в метаноле в присутствии пиридина было изучено методом ИК-спектроскопии [35]. Исследования подтвердили правомерность схемы 9 и показали, что в изучаемой системе присутствуют по крайней мере четыре карбонильные формы, находящиеся в равновесии:  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , продукт его диспропорционирования  $[\text{CoV}_6]^{2+} \{[\text{Co}(\text{CO})_4]^{-}\}_2$ ,  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  и продукт его кислотно-основного взаимодействия с основанием  $[\text{BH}]^{+} [\text{Co}(\text{CO})_4]^{-}$ , где В — пиридин или метанол. Эти равновесия устанавливаются очень быстро и крайне чувствительны к температуре и полярности среды. При возрастании полярности среды закономерно увеличивается доля ионных форм  $[\text{CoV}_6]^{2+} \{[\text{Co}(\text{CO})_4]^{-}\}_2$  и  $[\text{BH}]^{+} [\text{Co}(\text{CO})_4]^{-}$ . Повышение давления СО приводит к замедлению процесса активации в результате сдвига равновесия в сторону исходного  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .

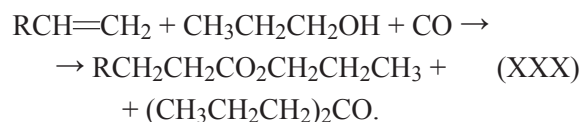
Тот факт, что реакция карбоалкокислирования идет в системе, где доказано наличие соли  $(\text{BH})^{+} [\text{Co}(\text{CO})_4]^{-}$  и гидрокарбонила  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ , позволяет критически отнестись к схеме катализа с участием только формы  $[\text{CoV}_6]^{2+} \{[\text{Co}(\text{CO})_4]^{-}\}_2$  и считать истинным катализатором реакции  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ . При этом надо учитывать, что реакция протонирования пиридина или спирта гидрокарбонилем  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ , как и всякая ионная реакция, протекает достаточно быстро. Реакция образования алкилкобальткарбонила из олефина протекает значительно дольше (на 1–2 порядка), чем реакция переноса протона. Поэтому трудно кинетически выделить атакующую олефин частицу ( $\text{HCo}(\text{CO})_4$  или его соль  $(\text{BH})^{+} [\text{Co}(\text{CO})_4]^{-}$ ).

Такая двойственная активность катализатора накладывает отпечаток на кинетические особенности реакции карбоалкокислирования и может быть интерпретирована как появление в реакционной массе новой, специфической каталитической частицы. Специфика промотирования в этом случае заключается в генерации солевых форм  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ , которые яв-

ляются более стабильными, чем сам гидрокарбонил, и играют роль его предкатализатора, легко реагирующего на небольшие изменения условий реакции, в частности, полярности среды, наличия добавленного основания и его основности.

Наиболее хорошо изучено использование в карбоалкокислировании низших газообразных олефинов кобальткарбонильных каталитических систем с добавлением пиридина [38, 39]. Влияние ряда других ароматических азотистых оснований (помимо пиридина) на скорость и селективность реакции карбоалкокислирования этилена на кобальтовом катализаторе было рассмотрено в работе [33]. Авторы показали, что при карбоалкокислировании этилена в среде *n*-пропанола при  $P_{\text{этилен}} = 2.0$  МПа,  $P_{\text{СО}} = 6.0$  МПа и температуре 130°C, как правило, в качестве основного продукта образуется пропилапропионат, а в качестве побочного — диэтилкетон (схема 10):

### Схема 10



В работе сравнивали влияние пиридина (Py) с другими азотистыми основаниями — 2-метилпиридином (2-MePy), 2,6-пиридиндикарбоновой кислотой, 4-(*N,N*-диметиламино)пиридином (ДМАП) и 1,10-фенантролином. Авторы нашли, что наилучшим промотором из исследованных является 4-(*N,N*-диметиламино)пиридин. При использовании эквимольных количеств 4-(*N,N*-диметиламино)пиридина частота оборота катализатора (TOF) составляет  $15 \text{ ч}^{-1}$ , тогда как в случае пиридина для достижения такой же скорости процесса требуется 10-кратный избыток основания по отношению к кобальту.

Экспериментальные данные по скорости превращения субстрата, полученные в работе [33], позволяют предположить, что в случае использования пиридина, 2-метилпиридина и 4-(*N,N*-диметиламино)пиридина образование активных центров не противоречит схеме 6.

Из-за увеличения основности соединений в порядке  $\text{Py} < 2\text{-MePy} \ll \text{ДМАП}$  стабильность катионов  $[\text{CoV}_6]^{2+}$  возрастает, что приводит к увеличению содержания активных частиц в реакционной среде и скорости их накопления. Если используется фенантролин, то природа активных центров, судя по изменению селективности реакции в сторону образования диэтилкетона, несколько отличается. Авторы



полагают, что это может быть связано либо с образованием кластеров  $[\text{Co}_x(\text{CO})_y]^-$ , либо с включением бидентатного лиганда фенантролина в состав кобальткарбонильного аниона (аналогично тому, как это происходит для дифосфиновых лигандов).

Таким образом, варьирование азотистого основания в реакции карбоалкоксилирования этилена позволяет управлять активностью и селективностью процесса. Каталитическая система  $\text{Co}/4\text{-(N,N-диметиламино)пиридин}$  (1:1) обладает активностью, сравнимой с таковой для системы  $\text{Co}/\text{Py}$  (1:10). Использование бидентатного лиганда фенантролина повышает скорость реакции, но снижает ее селективность и увеличивает выход побочного диэтилкетона.

В работе [40], где изучено использование таких азотистых оснований, как 4-(N,N-диметиламино)пиридин, пиридин и метилпиридины (пиколины), приводятся еще более явные доказательства большей активности каталитической системы на основе 4-(N,N-диметиламино)пиридина. Авторами запатентован способ синтеза пропилпропионата с применением как 4-(N,N-диметиламино)пиридина, так и пиридина и пиколинов, однако с меньшими содержаниями по отношению к кобальту по сравнению с предыдущей описанной работой. Так, оптимальное мольное соотношение  $\text{Co}/4\text{-(N,N-диметиламино)пиридин}$  составляет 1:0.125, а  $\text{Co}/\text{пиридин}$  и  $\text{Co}/\text{метилпиридин}$  — от 1:2 до 1:6. При данных соотношениях время превращения более 90% загруженного этилена составляет 1–3 мин с селективностью по пропилпропионату более 95%.

В патенте [41] на примере этилена показана возможность использования реакции карбоалкоксилирования в промышленном масштабе. Синтез катализатора в условиях карбоалкоксилирования проходит при давлении до 15.0 МПа (в отличие от классического синтеза при 25.0–30.0 МПа), а сама реакция протекает при меньших давлениях  $\text{CO}$ , чем гидроформилирование, и небольшом добавлении  $\text{H}_2$  при 100–140°C. При этом селективность по целевому продукту превышает 90%, а конверсия олефина составляет около 95%.

### Гетерогенные кобальтовые катализаторы гидроформилирования

В современном производстве по технологии оксосинтеза почти все промышленные установки основаны на гомогенном катализе. Гомогенные каталитические системы гидроформилирования на основе кобальта изучены достаточно хорошо. Мы полагаем, что обзоры, ссылки на которые приведены во введе-

нии, позволяют в достаточной мере ознакомиться с состоянием этого вопроса и с литературой, которая ему посвящена. Тем не менее разработка стационарного катализатора на носителе всегда представляла несомненный интерес, так как это значительно удешевило и упростило бы процесс за счет облегчения стадии отделения катализатора. В современной научной литературе при изучении кобальт-катализируемого гидроформилирования упор делается в основном на разработку гетерогенных систем. Поэтому в данном разделе мы ограничились гетерогенными системами.

Во второй половине двадцатого века была разработана технология гидроформилирования, связанная с использованием в качестве катализатора кобальта на носителе. В некотором роде ее можно рассматривать как «возвращение к истокам». Следует отметить, что впервые процесс оксосинтеза был осуществлен именно на гетерогенном катализаторе Фишера–Тропша. Дальнейшее исследование привело к открытию [42], что катализатором реакции гидроформилирования являются карбонилы кобальта, образующиеся из кобальта на носителе в условиях процесса (давление синтез-газа 100–300 атм, температура 150–170°C). При дальнейшем усовершенствовании процесса стадии образования карбонил кобальта и гидроформилирования были разделены, что и привело к разработке гомогенно-каталитического процесса оксосинтеза в современном варианте.

Казалось целесообразным разработать такие условия осуществления реакции гидроформилирования, при которых количество кобальта, переходящее в карбонилы, было незначительным. Это, с одной стороны, давало бы возможность устранить стадию декобальтизации, а с другой — не приводило бы к существенному вымыванию кобальта с носителя, что позволяло бы работать без смены катализатора длительное время. Поэтому были опробованы различные способы фиксации кобальта на подложке.

Наиболее интересные результаты были получены при исследовании катализатора, полученного осаждением кобальта на пемзу термическим разложением карбонил кобальта в присутствии кислородсодержащих соединений в атмосфере  $\text{H}_2$  [43]. Расчет оптимального режима работы катализатора производили на основании кинетических данных, полученных при исследовании основных кинетических закономерностей реакции гидроформилирования при ее осуществлении в газовой фазе [44] и данных по кинетике и равновесию реакции образования  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  из металлического кобальта [45]. В результате была предложена оптимальная методика получения гетеро-

генного катализатора. Раствор карбониллов кобальта с содержанием кобальта 0.4% в смеси кислородсодержащих соединений (альдегидов, спиртов, кислот и парафиновых углеводородов) подавали в аппарат высокого давления, заполненный кусочками пемзы. Скорость подачи раствора составляла  $2 \text{ ч}^{-1}$  при температуре  $150\text{--}180^\circ\text{C}$  и давлении  $\text{H}_2$  в аппарате  $280\text{--}300$  атм. В этих условиях соединения кобальта оставались на пемзе, а растворитель выводился из реактора. После нанесения  $30\text{--}35\%$  кобальта на пемзу полученный катализатор был использован как гетерогенный катализатор гидроформилирования. Приготовленный таким образом катализатор не катализировал побочные реакции (т. е. оставался селективным) в широком интервале температур ( $170\text{--}340^\circ\text{C}$ ).

Эксперименты с применением в качестве катализатора кобальта на пемзе, приготовленного описанным выше способом, полностью подтвердили как принципиальную возможность, так и практическую целесообразность осуществления процесса гидроформилирования на стационарном катализаторе. При температуре  $200\text{--}240^\circ\text{C}$  была достигнута  $80\text{--}90\%$ -ная конверсия олефина и получен выход альдегидов в расчете на превращенный пропилен  $87\text{--}95\%$ , соотношение н/изо составляло  $3:1$ , содержание кобальта в продукте не превышало  $0.02\text{--}0.04 \text{ мас}\%$  [43].

По такой схеме с использованием в качестве катализатора кобальта на пемзе (так называемая триадная схема) в начале 2000-х годов работала установка по синтезу бутиловых спиртов ПО «Ангарскнефтеоргсинтез».

Привлекательность использования гетерогенной схемы особенно возрастает при переходе к гидроформилированию высших олефинов  $\text{C}_9\text{--}\text{C}_{20}$ . В гомогенном катализе гидроформилирования низкомолекулярных олефинов ( $\text{C}_2\text{--}\text{C}_3$ ) регенерация (рецикл) катализатора осуществляется на  $100\%$ , так как в этом случае продукты реакции легко отделяются от катализатора отгонкой после реакции. При реакции высших олефинов отгонка продуктов реакции от каталитического раствора затрудняется, и регенерация катализатора приобретает большую значимость в связи с увеличением его потерь. Поэтому в настоящее время в мире активно изучают возможность разработки гетерогенных каталитических систем для проведения реакции гидроформилирования как на кобальте, так и на родии, а также на палладии и других платиновых металлах [46]. Эти исследования нашли отражение в большом числе опубликованных статей в научных журналах, некоторые из которых, посвященные кобальтовым комплексам, рассмотрены ниже.

В статье [47] было исследовано гидроформилирование гексена-1 на различных кобальтовых катализаторах, нанесенных на оксид кремния. Каталитическая эффективность гидроформилирования оказалась напрямую связана с размером пор носителя. Катализаторы с меньшим размером частиц кобальта и более высокой степенью восстановления показали наилучшие характеристики в реакции гидроформилирования гексена-1. Добавление  $0.5 \text{ мас}\%$  промоторов Pt, Pd и Ru к Co/SiO<sub>2</sub> значительно улучшило характеристики катализатора. Наилучшие характеристики в реакции гидроформилирования гексена-1 показал катализатор с малым размером пор и частиц Co и с добавлением палладия.

Также авторы показали, что добавление в реакционную систему спиртовых растворителей существенно облегчает гидроформилирование гексена-1 и способствует образованию оксигенатов. Авторы полагают, что хотя в этих условиях и протекает гомогенная реакция с участием растворенного кобальта, но большая часть продукта образуется на гетерогенном катализаторе.

В работе [48] проводили гидроформилирование циклогексена в многослойных структурированных нанотрубках на основе TiO<sub>2</sub>, содержащих кобальт-борный катализатор. Катализатор синтезировали с помощью гидротермической обработки аморфного кобальта, осажденного в нанотрубках из соли кобальта добавлением боргидрида калия с последующим прокаливанием. В результате реакции гидроформилирования с использованием этого катализатора образуется четыре продукта: альдегид, спирт, ацеталь и циклогексан. После реакции происходило вымывание кобальта с подложки.

К недостаткам этой схемы стоит отнести сложную систему подготовки катализатора. Кроме того, селективность реакции не очень высока. Возможность использования данной каталитической системы в промышленности остается неясной из-за значительного уноса кобальта с поверхности носителя.

Авторы статьи [49] разработали новый метод прививки карбонильных кластеров кобальта на поверхность мезопористых молекулярных сит SBA-15 с использованием сложного ((2-пропинилкарбонат)-пропил]триэтоксисиланорганосиланового лиганда в качестве линкера. Полученный материал с привитыми карбонильными кластерами кобальта показал высокую каталитическую активность в отношении гидроформилирования октена-1. Конверсия исходного олефина при  $T = 100^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{синтез-газа}} = 65$  атм составила за  $8 \text{ ч}$   $97\%$  с селективностью  $90\%$  в отношении продуктов гидроформилирования.

Недостатком этой каталитической системы является низкое отношение  $n/\text{изо}$  ( $<1.5$ ).

В работе [50] гидроформилирование олефинов изучалось в присутствии гетерогенных наночастиц кобальта. Каталитические системы были получены путем пиролиза неорганических носителей, предварительно пропитанных солями кобальта. Авторы разработали несколько наноразмерных катализаторов на основе кобальта на носителе. Был изучен состав полученных катализаторов с помощью порошковой рентгеновской дифракции и элементного анализа, структура поверхности некоторых наночастиц охарактеризована с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Все наночастицы содержали кобальтовое ядро. В некоторых случаях наблюдались графеновые слои, покрывающие большие частицы. В качестве лигандов были использованы производные пиридина, аминокислот и даже биополимеров (хитозан и хитин).

Было приготовлено несколько  $\text{Co}$ -содержащих систем и продемонстрирована их эффективность в ряде реакций гидроформилирования. Кинетические особенности реакции и скорость выщелачивания катализаторов значительно зависят от поверхности носителя, но во всех случаях *in situ* образуется карбонильный комплекс кобальта. В результате этих исследований авторы предполагают, что описанные в работе реакции гидроформилирования происходят в основном в растворе. Тем не менее активные центры на поверхности также принимают участие в реакции. Авторы полагают, что эти новые катализаторы могут заменить более токсичные и летучие карбонильные комплексы кобальта для гидроформилирования в лабораторном масштабе, но не в промышленности. Основной проблемой при использовании всех этих катализаторов является выщелачивание активных частиц металла из носителя в присутствии  $\text{CO}$ .

Эту проблему попытались решить авторы работы [51], которые использовали специальные протекторы для предотвращения выщелачивания (например, лимонную, щавелевую или муравьиную кислоты), что обеспечило образование стабильной гетерогенной каталитической системы. Методом ИК-Фурье-спектроскопии *in situ* авторы доказали, что муравьиная кислота образует формиаты на поверхности  $\text{Co}$  и эффективно подавляет образование карбониллов  $\text{Co}$ . Роль протекторов в подавлении выщелачивания металлов заключается в уменьшении количества  $\text{CO}$  на поверхности  $\text{Co}$  за счет конкурентной адсорбции. Недостатком такого подхода является трудность контроля мольного отношения протектора к металлу и

распределения протектора на поверхности катализатора.

Та же научная группа сообщила [52] о стабильном и пригодном для повторного использования интерметаллидном катализаторе  $\text{CoGa}$ , который оказался устойчив против выщелачивания металла в атмосфере  $\text{CO}$ . В отличие от стратегии использования протекторов для подавления выщелачивания металла интерметаллидный катализатор может обеспечить четко определенную структуру поверхности активного центра. Авторы сравнили катализаторы  $\text{CoGa/SiO}_2$  и  $\text{Co/SiO}_2$  в реакции гидроформилирования гексена-1 под давлением до 6 МПа. Анализ с применением метода индуктивно связанной плазмы показал, что количество выщелачиваемого кобальта в  $\text{CoGa/SiO}_2$  заметно меньше, чем в катализаторе  $\text{Co/SiO}_2$  при тех же условиях. По данным ИК-спектроскопии *in situ* альдегиды могут образовываться на  $\text{CoGa/SiO}_2$  в результате гетерогенных реакций гидроформилирования без образования карбонила  $\text{Co}$ . Более того, моделирование методом Бейдера и расчеты с использованием методов функционала плотности показали, что интерметаллидный катализатор  $\text{CoGa}$  обладает значительно более высокой структурной стабильностью, чем исходный  $\text{Co}$ . Недостатком этой системы является то, что конверсия гексена-1 в экспериментах авторов не превышала 70%, а 7% исходного гексена-1 изомеризовалось и не вступало в гидроформилирование в условиях процесса. Инертность внутреннего олефина в условиях процесса говорит о том, что реакция гидроформилирования катализируется не вымытым карбониллом кобальта (способным гидроформилировать внутренние олефины, в том числе после их изомеризации), а чем-то иным, что служит дополнительным подтверждением гетерогенного характера каталитической реакции.

В работе [53] показано, что  $\text{Co}$ , связанный с  $\text{Mo}_6\text{C}_2$ , может служить эффективным активным центром гидроформилирования. Разработанный авторами катализатор  $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}_2$  продемонстрировал стабильность в длительных испытаниях и способность противостоять выщелачиванию кобальта. Авторы предполагают, что повышенная активность и стабильность  $\text{Co}$ , связанного с  $\text{Mo}_6\text{C}_2$ , является результатом снижения общего энергетического барьера для гидроформилирования и стабильности кристаллической структуры  $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}_2$ , которая возникает из-за сильного взаимодействия  $\text{Co}$  с подложкой. К сожалению, пока авторы испытали свой катализатор только в реакции гидроформилирования пропилена, поэтому остается неясным, можно ли использовать его для гидроформилирования высших олефинов.

Интерметаллический катализатор гидроформилирования олефина  $C_8$  предложен авторами статьи на примере диизобутилена (2,4,4-триметилпент-1-ена) [54]. Они показали, что биметаллические катализаторы CoFe, легированные азотом (CoFe/NC), могут быть успешно синтезированы путем простого термического разложения смеси ацетилацетонатов  $Co(acac)_2$  и  $Fe(acac)_3$  и меламин с активированным углем в атмосфере  $N_2$ . При использовании в качестве катализатора CoFe/NC-800, полученного термолизом этой смеси при  $800^\circ C$ , гидроформилирование диизобутилена в тетрагидрофуране под давлением синтез-газа 4 МПа при  $130^\circ C$  протекает с достижением конверсии диизобутилена 92% и селективности по изононилальдегиду 80% (побочным продуктом является изооктан).

Работа [55] описывает катализатор для гидроформилирования олефинов, представляющий собой ионы  $Co^{2+}$ , нанесенные на фосфат циркония. Такой катализатор показал практически полную конверсию октана-1 с селективностью по альдегидам 91% и соотношением н/изо = 1.6. Эта система также успешно катализирует гидроформилирование других олефинов: пропилена, гексена-1, циклогексена и циклооктена. Стратегия получения гетерогенного катализатора, изложенная в этой работе, очень привлекательна, имеет потенциальные перспективы промышленного применения. Спектральными методами авторы показали, что  $Co^{2+}$  связаны с фосфатной группой фосфата циркония через атомы кислорода, и реакция протекает не в растворе (как в случае карбонила кобальта на пемзе), а на поверхности носителя. Сильное электронное взаимодействие  $Co^{2+}$  с фосфатным остатком объясняет слабое выщелачивание активных частиц металла, которое не превышает 0.5%. Катализатор может быть рециклирован 6 раз без заметной потери каталитических свойств.

Дополнительные сложности вызывает необходимость гидроформилирования промышленных смесей высших алкенов с высокой долей линейных интернальных олефинов (содержащих двойную связь внутри углеродной цепочки). Так как интерес для промышленности представляют линейные продукты нормального строения (без разветвления цепи), которые могут образоваться из внутренних олефинов лишь после предварительной изомеризации, то для карбонилирования таких смесей родий-фосфиновые катализаторы непригодны из-за низкой изомеризирующей активности Rh-катализатора. Как уже упоминалось, описанные выше гетерогенные интерметаллические катализаторы также не способны изомеризовать внутренние олефины. Наилучшим

вариантом в этом случае было бы использование кобальт-фосфиновой каталитической системы, аналогичной реализованной в процессе компании Shell [9, 56, 57]. К сожалению, для этого процесса характерно сложное отделение гомогенных кобальтовых катализаторов от высококипящих продуктов реакции после проведения гидроформилирования и образование в условиях реакции побочных продуктов — алкилформатов [58].

Альтернативой применению нанесенного катализатора было бы использование межфазного катализа, но этот вопрос пока недостаточно проработан. Водно-органические двухфазные каталитические системы на основе кобальта [59–63] относительно мало изучены по сравнению с системами на основе родия. Поэтому большой интерес вызывает терморегулируемый межфазный кобальтовый катализатор, состоящий из фосфинового лиганда с полиэтиленгликолевой цепочкой и карбонила кобальта. В работе [64] он был использован для гидроформилирования октана-1. Более подробно этот катализатор исследован в другой работе тех же авторов [65], где он был применен для превращения линейных внутренних олефинов  $C_{11}$ – $C_{12}$  в высшие линейные спирты посредством гидроформилирования и гидрирования в водно-органической двухфазной системе.

Было использовано два терморегулируемых межфазных кобальтовых катализатора (L1-Co и L2-Co), которые получены *in situ* из фосфиновых лигандов L1 [ $Ph_2P(CH_2CH_2O)_{16}CH_3$ ] и L2 [ $n-BuPhP(CH_2CH_2O)_{16}CH_3$ ] соответственно. В этой двухфазной системе была достигнута хорошая каталитическая активность ( $TOF = 2.2 \text{ ч}^{-1}$ ), такая же, как в гомогенной системе, где кобальтовый катализатор был модифицирован липофильным фосфиновым лигандом. Это связано с особенностью системы терморегулируемого межфазного катализа (термообратимой растворимости в воде). При высокой температуре катализатор, модифицированный фосфином с полиэтиленгликолевой цепочкой, переходит в органическую фазу и катализирует гомогенно-каталитическую реакцию. После окончания процесса и охлаждения системы до комнатной температуры катализатор вновь переходит в водную фазу, легко отделяется от продуктов реакции путем разделения фаз, и водная фаза с кобальтовым комплексом снова может быть использована непосредственно в качестве катализатора. В четырехкратных испытаниях на рецикл выход спиртов несколько снизился, вымывание кобальта в органическую фазу не превышало 2.7%, а число оборотов (TON) катализатора составляло около 150. Таким образом, каталитический процесс произ-

ходит в режиме однофазной реакции в сочетании с двухфазным разделением.

Авторы сообщают, что температура реакции оказала заметное влияние на выход и селективность образования спиртов. При 140°C образуется только небольшое количество альдегидов. С увеличением температуры реакции от 140 до 180°C выход продуктов оксосинтеза в целом и доля образующихся спиртов увеличивались для обоих катализаторов, и самый высокий выход спиртов был достигнут при 180°C. На характеристики катализатора влияло молярное соотношение фосфинового лиганда и кобальта (L/Co) в диапазоне от 1:1 до 4:1. С увеличением молярного соотношения L/Co линейность спиртов возрастала для обоих катализаторов, но для более основного лиганда L2 это явление было выражено сильнее. Известно, что в условиях реакции существует равновесие (XXXI) (схема 11):

#### Схема 11



Как  $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{L}$ , так и  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  активны в гидроформилировании олефинов, при этом  $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{L}$  имеет более высокую селективность по линейному продукту, чем  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  [36]. Поэтому при одних и тех же условиях (температуре реакции и отношении L/Co) лиганд L2 с большей основностью сдвигает координационное равновесие влево, в сторону образования более селективного комплекса. Кроме того, более донорный фосфиновый лиганд L2 в большей степени способствует образованию линейных спиртов в процессе гидроформилирования, чем лиганд L1 [66, 67].

#### Заключение

Катализируемые кобальтом процессы оксосинтеза, прежде всего гидроформилирование, незаслуженно считаются зачастую в научной литературе реакцией, утратившей научную новизну. Тем не менее как получение кобальтовых катализаторов, так и их использование в процессах оксосинтеза имеет значительный потенциал развития. Это относится и к научным исследованиям, и к практическому применению. Несмотря на то что гидроформилирование пропилена в мире проводится в основном с использованием родиевых катализаторов, кобальтовые катализаторы все еще имеют приоритет в мире для производства альдегидов (а также спиртов и карбоновых кислот) из

высших алкенов. Недавно описанные новые двухфазные процессы с терморегулируемыми фазовыми равновесиями открывают путь для работы в более мягких условиях с технологичной стадией рециркуляции катализатора. В нашей стране гидроформилирование пропилена также осуществляется с использованием кобальтовых катализаторов, поэтому дальнейшее совершенствование их получения и регенерации имеет для российских исследователей особенно большое значение. Поскольку себестоимость кобальта значительно ниже, чем родия, можно полагать, что его использование в реакции карбонилирования будет и дальше активно развиваться.

#### Конфликт интересов

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

#### Информация о вкладе авторов

Б. Г. Соколов и В. П. Боярский разработали концепцию и структуру обзора, объединили собранный материал и написали чистовой текст; В. В. Норин и Е. А. Сидельникова собирали материалы, где говорилось о промотировании карбонил кобальта основаниями Льюиса; А. В. Камешков и Е. А. Сладковская обрабатывали материалы о создании кобальтовых катализаторов на подложке, промотированных фосфиновыми лигандами, — насколько это применимо в настоящее время для промышленности.

#### Информация об авторах

*Соколов Борис Геннадьевич*, директор ООО «Оксохимнефть», к.т.н.

Scopus ID: 18435151200

*Норин Владислав Вадимович*, ведущий специалист Отдела предпроектной подготовки ООО «ИХТЦ»

*Сидельникова Екатерина Андреевна*, специалист Отдела предпроектной подготовки ООО «ИХТЦ»

*Камешков Алексей Викторович*, технический директор ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»

Scopus ID: 57220056359

*Сладковская Елена Викторовна*, доцент Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)

Scopus ID: 57201882907, РИНЦ AuthorID: 875710

*Боярский Вадим Павлович*, профессор Института химии СПбГУ, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6038-0872>

## Список литературы

- [1] Pat. DE 849548 (publ. 1938). Process for the preparation of oxygen-containing compounds.
- [2] *Wender I., Sternberg H. W., Orchin M.* Evidence for cobalt hydrocarbonyl as the hydroformylation catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* 1953. V. 75. N 12. P. 3041–3042. <https://doi.org/10.1021/ja01108a528>
- [3] *Cornils B., Herrmann W. A., Rasch M.* Otto Roelen, pioneer in industrial homogeneous catalysis // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1994. V. 33. N 21. P. 2144–2163. <https://doi.org/10.1002/anie.199421441>
- [4] *Beller M., Cornils B., Frohning C. D., Kohlpaintner C. W.* Progress in hydroformylation and carbonylation // *J. Mol. Catal. A.* 1995. V. 104. N 1. P. 17–85. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(95\)00130-1](https://doi.org/10.1016/1381-1169(95)00130-1)
- [5] *Hood D. M., Johnson R. A., Carpenter A. E., Younker J. M., Vinyard D. J., Stanley G. G.* Highly active cationic cobalt(II) hydroformylation catalysts // *Science.* 2020. V. 367. N 6477. P. 542–548. <https://doi.org/10.1126/science.aaw7742>
- [6] *Guo J., Zhang D., Wang X.* Mechanistic insights into hydroformylation catalyzed by cationic cobalt(II) complexes: In silico modification of the catalyst system // *ACS Catal.* 2020. V. 10. N 22. P. 13551–13559. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03161>
- [7] *Delolo F. G., Yang J., Neumann H., dos Santos E. N., Gusevskaya E. V., Beller M.* Cobalt-catalyzed hydroformylation under mild conditions in the presence of phosphine oxides // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021. V. 9. N 14. P. 5148–5154. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c00205>
- [8] *Takebayashi S., Fayzullin R. R.* [Co(NHC)(CO)<sub>3</sub>]: Isolation and reactivity study of a model 17-electron species in the oxo process // *Organometallics.* 2021. V. 40. N 4. P. 500–507. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00765>
- [9] *Hebrard F., Kalck P.* Cobalt-catalyzed hydroformylation of alkenes: Generation and recycling of the carbonyl species, and catalytic cycle // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. N 9. P. 4272–4282. <https://doi.org/10.1021/cr8002533>
- [10] *de Vries J. G.* Hydroformylation of alkenes: Industrial applications // *Science of synthesis: C-1 building blocks in organic synthesis 1* / Ed. by van Leeuwen, P. W. N. M. 2014. P. 193–227.
- [11] *Stanley G. G.* Hydroformylation (OXO) catalysis. *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology.* John Wiley & Sons, 2017. P. 1–19. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1524150209121.a01.pub2>
- [12] *Hieber W., Scheclten H.* XXIX. Mitteilung über Metallcarbonyle. Der Mechanismus der Hochdrucksynthese von Kobaltcarbonyl aus Kobalthalogeniden // *Z. anorg. allgem. Chem.* 1939. V. 243. N 2. P. 145–163. <https://doi.org/10.1002/zaac.19392430204>
- [13] *Wender I., Greenfield H., Orchin M.* Chemistry of the oxo and related reactions. IV. Reductions in the aromatic series // *J. Am. Chem. Soc.* 1951. V. 73. N 6. P. 2656–2658. <https://doi.org/10.1021/ja01150a069>
- [14] *Ercoli R., Chini P., Massi-Mauri M.* Synthesis of tetracobalt dodecacarbonyl by reduction of cationic cobalt with hydrogen and dicobalt octacarbonyl // *Chimica e l'Industria.* 1959. V. 41. P. 132–135.
- [15] *Chini P.* The synthesis of dicobalt octacarbonyl in a homogeneous phase in Lewis base solvents. Synthesis in a heterogeneous phase // *Chimica e l'Industria.* 1960. V. 42. P. 137–142.
- [16] *Hieber W., Wiesboeck R.* Reaktionen des Kobalttetracarbonyls mit verschiedenartigen Basen, IV // *Ber.* 1958. V. 91. N 6. 1146–1155. <https://doi.org/10.1002/cber.19580910604>
- [17] Pat. US 2734922A (publ. 1956). Hydroformylation of olefins.
- [18] Pat. US 2757202A (publ. 1956). Aldehyde synthesis process.
- [19] Pat. GB 667093A (publ. 1952). Improvements in and relating to the production of aldehydes.
- [20] Pat. GB 679366A (publ. 1952). Improvements in and relating to the carbonylation of mixed olefines.
- [21] Pat. GB 708441A (publ. 1954). Synthesis of oxygenated organic compounds.
- [22] Pat. GB 740708A (publ. 1955). Improvements in or relating to the oxo synthesis process.
- [23] Pat. FR 1076680A (publ. 1954). A process for preparing aliphatic aldehydes containing 3 to 5 carbon atoms.
- [24] Pat. US 2736750A (publ. 1956). Aldehyde synthesis process.
- [25] *Виграненко Ю. Т., Рыбаков В. А.* Исследование перехода кобальтовой соли  $\alpha$ -изопропил- $\beta$ -изобутилакриловой кислоты в карбонилы // *ЖПХ.* 1979. Т. 52. № 10. С. 2182–2185.
- [26] *Виграненко Ю. Т., Рыбаков В. А., Мухенберг К. М., Семенова Т. А., Тарасов Б. П.* О составе кобальтового катализатора оксосинтеза, модифицированного пиридином // *Координац. химия.* 1989. Т. 15. № 1. С. 103–107.
- [27] Пат. RU 2077948 C1 (1997). Способ получения спиртового раствора кобальткарбонильного катализатора.
- [28] *Ганкин В. Ю., Гуревич Г. С.* Технология оксосинтеза. Л.: Химия, 1981. С. 112–120.
- [29] *Рудковский Д. М., Трифель А. Г., Алексева К. А.* Получение бутиральдегидов и бутиловых спиртов путем оксосинтеза // *Хим. пром-сть.* 1959. № 8. С. 652–658.
- [30] *Wender I., Levine R., Orchin M.* Chemistry of the oxo and related reactions. II. Hydrogenation // *J. Am. Chem. Soc.* 1950. V. 72. N 10. P. 4375–4378. <https://doi.org/10.1021/ja01166a012>
- [31] *Sternberg H. W., Wender J., Friedel R. A., Orchin M.* The chemistry of metal carbonyls. II. Preparation and

- properties of cobalt hydrocarbonyl // *J. Am. Chem. Soc.* 1953. V. 75. N 11. P. 2717–2720.  
<https://doi.org/10.1021/ja01107a050>
- [32] Moore E. J., Sullivan J. M., Norton J. R. Kinetic and thermodynamic acidity of hydrido transition-metal complexes. 3. Thermodynamic acidity of common mononuclear carbonyl hydrides // *J. Am. Chem. Soc.* 1986. V. 108. N 9. P. 2257–2263.  
<https://doi.org/10.1021/ja00269a022>
- [33] Горбунов Д. Н., Ненашев М. В., Кардашов С. В. Применение азотистых оснований в качестве промоторов в реакции карбоалкоксилирования этилена на карбонилах кобальта // *ЖПХ.* 2019. Т. 92. № 8. С. 985–992.  
<https://doi.org/10.1134/S0044461819080048>  
 [Gorbunov D. N., Nenasheva M. V., Kardashev S. V. Use of nitrogenous bases as promoters of the reaction of ethylene carboalkoxylation on a cobalt catalyst // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. N 8. P. 1069–1076.  
<https://doi.org/10.1134/S1070427219080032>].
- [34] Ziegler T., Versluis L. The tricarbonylhydridocobalt-based hydroformylation reaction. A theoretical study // *Adv. Chem.* 1992. V. 230. P. 75–93.  
<https://doi.org/10.1021/ba-1992-0230.ch005>
- [35] Соколов Б. Г., Кацнельсон М. Г., Тарасов Б. П. О механизме реакции гидрокарбометоксилирования // *ЖПХ.* 1990. Т. 63. № 9. С. 2008–2013.
- [36] Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ / Пер. с англ. под ред. С. Л. Давыдовой. М.: Мир, 1980. С. 335–341 [Henrici-Olive G., Olive S. Coordination and catalysis. Weinheim; New York: Verlag Chemie, 1977].
- [37] Mirbach M. F., Mirbach M. I. Reactions of cobalt carbonyls in methanol under high pressure of carbon monoxide: A reexamination of the hydroesterification mechanism // *J. Mol. Catal.* 1985. V. 32. N 1. P. 59–75.  
[https://doi.org/10.1016/0304-5102\(85\)85033-1](https://doi.org/10.1016/0304-5102(85)85033-1)
- [38] Tuba R., Mika L. T., Bodor A., Puzsai Z., Tóth I., Horváth I. T. Mechanism of the pyridine-modified cobalt-catalyzed hydromethoxycarbonylation of 1,3-butadiene // *Organometallics.* 2003. V. 22. N 8. P. 1582–1584.  
<https://doi.org/10.1021/om030058x>
- [39] Milstein D. Aspects of intermediacy of carbalkoxymetal complexes in carbon monoxide reactions // *Acc. Chem. Res.* 1988. V. 21. N 11. P. 428–434.  
<https://doi.org/10.1021/ar00155a007>
- [40] Пат. RU 2727507 C1 (2020). Способ получения пропилпропионата.
- [41] Пат. RU 2756174 C1 (2021). Способ получения продуктов оксосинтеза на основе этилена.
- [42] А. с. 127250, 1958, Бюл. изобр. № 7 (1960). Pat. SU 127250 (publ. 1960). Separation of cobalt carbonyls from oxo synthesis products.
- [43] Ганкин В. Ю., Гордина Н. Я., Ефимова Н. И., Кринкин Д. П., Рудковский Д. М., Трифель А. Г. Гидроформилирование на стационарном катализаторе / Гидроформилирование / Под ред. Н. С. Имянитова. Л.: Химия, 1972. С. 90–93.
- [44] Ганкин В. Ю., Гордина Н. Я., Кринкин Д. П., Рудковский Д. М., Трифель А. Г. Газофазное гидроформилирование // *Химия и технология топлив и масел.* 1966. Т. 11. № 4. С. 8–10.
- [45] Бронштейн Ю. Е., Ганкин В. Ю., Кринкин Д. П., Рудковский Д. М. Равновесие между металлическим кобальтом и его карбонилем в газовой фазе // *ЖФХ.* 1966. Т. 40. № 7. С. 1475–1482.
- [46] Kumar R., Chikkali S. H. Hydroformylation of olefins by metals other than rhodium // *J. Organometal. Chem.* 2022. V. 960. ID 122231.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.122231>
- [47] Zhang Y., Nagasaka K., Qiu X., Tsubaki N. Hydroformylation of 1-hexene for oxygenate fuels on supported cobalt catalysts // *Catal. Today.* 2005. V. 104. N 1. P. 48–54.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.029>
- [48] Hu X., Shi Y., Zhang Y., Zhu B., Zhang S., Huang W. Nanotubular TiO<sub>2</sub>-supported amorphous Co–B catalysts and their catalytic performances for hydroformylation of cyclohexene // *Catal. Commun.* 2015. V. 59. P. 45–49.  
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.09.043>
- [49] Ahmed M., Sakthivel A. Covalent grafting of cobalt carbonyl cluster on functionalized mesoporous SBA-15 molecular sieve and its applications towards hydroformylation of 1-octene // *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 2016. V. 424. P. 85–90.  
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.08.016>
- [50] Hertrich M. F., Scharnagl F. K., Pews-Davtyan A., Kreyenschulte C. R., Lund H., Bartling S., Jackstell R., Beller M. Supported cobalt nanoparticles for hydroformylation reactions // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. N 21. P. 5534–5538.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201806282>
- [51] Zhao J., He Y., Wang F., Zheng W., Huo C., Liu X., Jiao H., Yang Y., Li Y., Wen X. Suppressing metal leaching in a supported Co/SiO<sub>2</sub> catalyst with effective protectants in the hydroformylation reaction // *ACS Catal.* 2020. V. 10. N 2. P. 914–920.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03228>
- [52] Zhao J., He Y., Wang F., Yang Y., Zheng W., Huo C., Jiao H., Yang Y., Li Y., Wen X. A recyclable CoGa intermetallic compound catalyst for the hydroformylation reaction // *J. Catal.* 2021. V. 404. P. 244–249.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.09.031>
- [53] Wei B., Liu X., Deng Y., Hua K., Chen J., Wang H., Sun Y. Efficient and stable Co/β-Mo<sub>2</sub>C catalyst for hydroformylation // *ACS Catal.* 2021. V. 11. N 23. P. 14319–14327.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.1c04022>
- [54] Wang H., Yuan H., Chen X., Wang X., Zhao K., Shi F. A Highly active N-doped carbon supported CoFe alloy

- catalyst for hydroformylation of C8 olefins // *J. Phys. Chem. C*. 2022. V. 126. N 1. P. 273–281. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c09309>
- [55] 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>
- [56] Pat. US3420898A (publ. 1969). Single stage hydroformylation of olefins to alcohols.
- [57] Bungu P. N., Otto S. Bicyclic phosphines as ligands for cobalt catalysed hydroformylation. Crystal structures of [Co(Phoban[3.3.1]-Q)(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (Q = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NMe<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) // *Dalton Trans.* 2007. N 27. P. 2876–2887. <https://doi.org/10.1039/B702709E>
- [58] Wiese K. D., Obst D. Hydroformylation // *Catalytic carbonylation reactions. Topics in Organometallic Chemistry* / Ed. by M. Beller. 2014. V. 18. P. 1–33.
- [59] Beller M., Krauter J. G. E. Cobalt-catalyzed biphasic hydroformylation of internal short chain olefins // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 1999. V. 143. N 1–3. P. 31–39. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(98\)00360-4](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(98)00360-4)
- [60] Haumann M., Koch H., Schomacker R. Hydroformylation in microemulsions: Conversion of an internal long chain alkene into a linear aldehyde using a water soluble cobalt catalyst // *Catal. Today*. 2003. V. 79–80. P. 43–49. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00041-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00041-5)
- [61] Dabbawala A., Parmar D. U., Bajaj H. C., Jasra R. V. CoCl<sub>2</sub>(TPPTS)<sub>2</sub> catalyzed hydroformylation of 1-octene and 1-decene in the presence of surfactant and co-solvents in a biphasic medium // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 2008. V. 282. N 1–2. P. 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.11.026>
- [62] Dabbawala A. A., Parmar J. N., Jasra R. V., Bajaj H. C., Monflier E. Cobalt catalyzed hydroformylation of higher olefins in the presence of chemically modified cyclodextrins // *Catal. Commun.* 2009. V. 10. N 14. P. 1808–1812. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.06.005>
- [63] Dabbawala A. A., Bajaj H. C., Bricout H., Monflier E. Biphasic hydroformylation of 1-octene catalyzed by cobalt complex of trisulfonated tris(biphenyl) phosphine // *Appl. Catal. A: General*. 2012. V. 413–414. P. 273–279. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.11.021>
- [64] Wu D., Zhang J., Wang Y., Jiang J., Jin Z. Aqueous/organic biphasic hydroformylation of 1-octene catalyzed by Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>/Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>Me // *Appl. Organomet. Chem.* 2012. V. 26. N 12. P. 718–721. <https://doi.org/10.1002/aoc.2916>
- [65] Wu D., Wang Y., Li G., Jiang J., Jin Z. Thermoregulated phase-transfer cobalt catalyst for production of linear higher alcohols from C<sub>11–12</sub> internal olefins in aqueous/organic biphasic system // *Catal. Commun.* 2014. V. 44. N 10. P. 54–56. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.06.029>
- [66] Roesle P., Durr C. J., Moller H. M., Cavallo L., Caporaso L., Mecking S. Mechanistic features of isomerizing alkoxy carbonylation of methyl oleate // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. N 42. P. 17696–17703. <https://doi.org/10.1021/ja307411p>
- [67] Zubiri M. R. I., Clarke M. L., Foster D. F., Cole-Hamilton D. J., Slawin A. M. Z., Woollins J. D. P–N bond formation as a route to a highly electron rich bidentate phosphine ligand and its application in homogenous catalysis // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2001. N 7. P. 969–971. <https://doi.org/10.1039/B101656N>
-