

УДК 544.473-039.63-386

## Двухфазный катализ в нефтехимических процессах

Э. А. Караханов, А. Л. Максимов

*ЭДУАРД АВETИСОВИЧ КАРАХАНОВ — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии нефти и органического катализа Химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: катализаторы процессов переработки нефти и нефтехимии, двухфазный и супрамолекулярный катализ, иммобилизация металлокомплексов.*

*АНТОН ЛЬВОВИЧ МАКСИМОВ — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры химии нефти и органического катализа Химического факультета МГУ. Область научных интересов: гомогенные и иммобилизованные катализаторы в нефтехимии, двухфазный и супрамолекулярный катализ, биомиметическое окисление.*

119991 Москва, Ленинские горы, МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, тел. (495) 939-53-77,  
E-mail: kar@petrol.chem.msu.ru; max@petrol.chem.msu.ru

### Введение

Концепция устойчивого развития на сегодняшний день во многом определяет новые тенденции в развитии химической промышленности [1, 2]. Ключевая роль в новых технологиях отводится увеличению числа высокоселективных каталитических процессов, протекающих в мягких условиях, с меньшим числом вспомогательных стадий (разделение, очистка) и минимальным количеством выбросов и побочных продуктов [3, 4]. В настоящее время в нефтехимии в основном используются гетерогенные катализаторы, причем их активность и селективность зачастую невысока, а условия проведения реакций требуют значительных энергозатрат.

Высокая активность и селективность, мягкие условия проведения реакции — основное достоинство гомогенных металлокомплексных каталитических систем. Они нашли применение в таких крупнотоннажных процессах, как производство уксусной кислоты карбонилированием метанола, ацетальдегида из этилена, пропиленоксида эпексидированием, бутанола и высших альдегидов гидроформилированием алкенов [5].

Широкое использование гомогенных металлокомплексных катализаторов в промышленности ограничено прежде всего существующими дорогостоящими процедурами отделения катализаторов от продуктов реакции, что затрудняет их повторное использование [6—8]. Обычным решением является отгонка растворителя и продуктов реакции, которая зачастую разрушает катализатор. Необходимость существенных затрат энергии на дистилляцию, высокая вероятность загрязнения окружающей среды также относятся к недостаткам этих процессов.

Возможный путь решения указанной проблемы — иммобилизация активного металлокомплекса на орга-

ническом или неорганическом носителе. Исследования в этой области позволили предложить ряд высокоэффективных катализаторов таких процессов, как карбонилирование, гидроформилирование, гидрирование, эпексидирование [7—9]. В то же время широкому применению данного подхода препятствуют такие проблемы, как существенное изменение свойств металлокомплекса из-за ограничения его подвижности, протекающие процессы агрегации, смывание металла с носителя. В промышленности известна лишь одна технология: фирмой CHIODIA был разработан метод карбонилирования метанола (АСЕТИСА), в котором в качестве катализатора используют комплексы родия, нанесенные на катионообменные смолы [10].

Альтернативой иммобилизации катализатора на гетерогенных носителях является использование двухфазного катализа (рис. 1) [11, 12]. Идея была предложена еще в начале 70-х годов для водорастворимых катализаторов и металлокомплексного катализа в расплавах солей [13—15]. В двухфазной системе после окончания реакции катализатор должен оставаться в одной фазе, а продукт реакции и исходные вещества — в другой. В результате облегчается отделение металлокомплекса и его повторное использование. Сама процедура создания подобной каталитической системы получила название иммобилизации катализатора в жидкой фазе. Подобный метод использовали в гидроформилировании непредельных соединений на карбонилах кобальта, когда катализатор экстрагировался в щелочную среду и отделялся от продуктов реакции. Другим примером отделения катализатора в двухфазной системе служит процесс олигомеризации этилена на никельсодержащих катализаторах (SHOP) [5, 6]. Реакция проводится в 1,4-бутандиоле, который растворяет активный катализатор и не смешивается с образующимися продуктами.

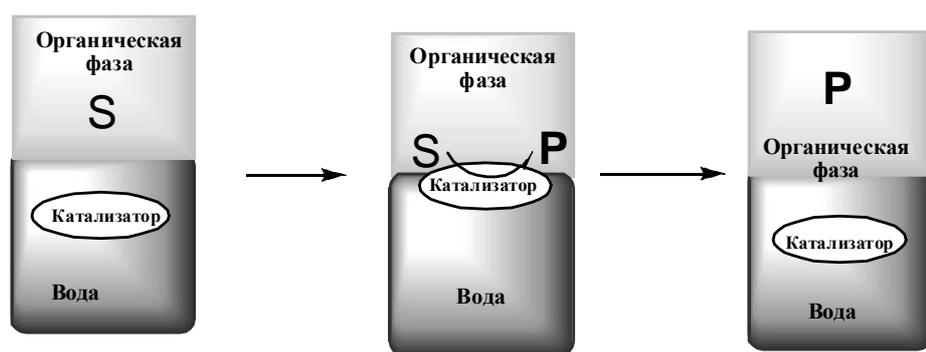


Рис. 1. Схема двухфазного катализа:

S — субстрат; P — продукт

Первым примером крупномасштабного применения воды в качестве реакционной среды в двухфазном катализе стал процесс гидроформилирования пропилена до бутанала, предложенный фирмами RuhrChemie-Rhone-Poulenc в 1984 г. [16—18]. В настоящее время в промышленности реализовано несколько технологических процессов с двухфазным катализом (табл. 1) [5, 11, 12].

С точки зрения «зеленой химии» особый интерес представляет выбор фазы для иммобилизации катализатора — альтернативной реакционной среды, которую можно отделять и использовать повторно вместе с катализатором. Двухфазный катализ предполагает минимизировать применение вспомогательных веществ и ориентирован прежде всего на экологически приемлемые растворители. В результате уменьшается число проблем, связанных с регенерацией растворителя и очисткой стоков, что делает новые каталитические системы привлекательными для промышленности.

За последние 20 лет в области двухфазного металлокомплексного катализа накоплен значительный экспериментальный материал, который позволяет говорить о самостоятельной области исследования, получившей название «мультифазного» катализа [19]. Наряду с водой активно используются ионные жидкости, сверхкритический диоксид углерода, фторсодержащие растворители. В настоящем обзоре будут рассмотрены основные особенности отдельных подходов, предложенных для иммобилизации гомогенных металлокомплексных катализаторов в двухфазных системах.

### Двухфазный металлокомплексный катализ с использованием воды

Применение воды как растворителя наиболее оправдано с экологической точки зрения. В качестве реакционной среды вода обладает рядом преимуществ [5, 16]. Высокая полярность позволяет легко отделять водную фазу от большинства субстратов и неполярных органических растворителей. Вода — доступный, негорючий и нетоксичный растворитель, не обладает ни цветом, ни запахом, поэтому легко распознать ее

загрязнение. К преимуществам воды следует отнести высокую растворимость многих газов, возможность образования мицелл и эмульсий, высокие значения диэлектрической проницаемости, теплопроводности, теплоемкости и теплоты испарения.

Поскольку традиционные металлоорганические соединения малорастворимы в воде, основной задачей при разработке водорастворимых металлокомплексных катализаторов является подбор лиганда, обеспечивающего иммобилизацию в водной фазе. В структуру каталитического комплекса вводят хорошо зарекомендовавшие себя с точки зрения активности и селективности полярные группы, резко увеличивающие растворимость в воде и препятствующие переходу комплекса в органическую фазу после проведения реакции.

К таким группам относятся прежде всего ионогенные карбоксильные, фосфонатные, сульфо-, четвертичные аммонийные и гидроксильные группы (1—13). Число лигандов, которые были предложены за прошедшие 20 лет активных исследований в данной области, очень велико.

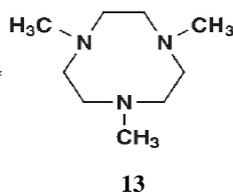
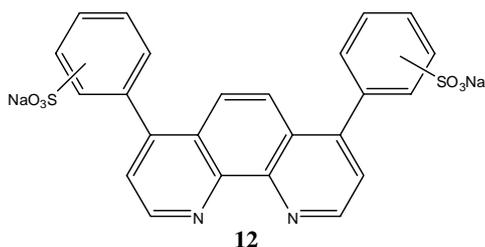
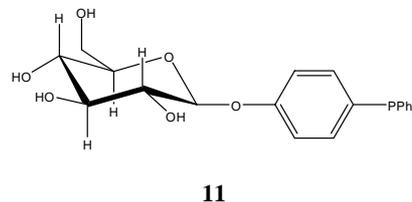
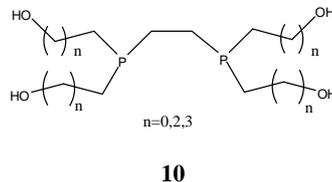
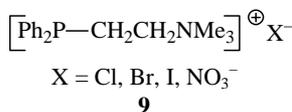
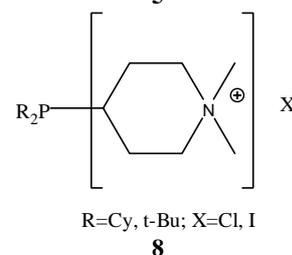
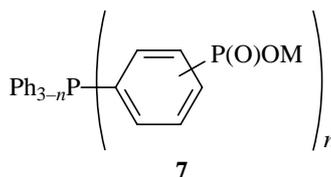
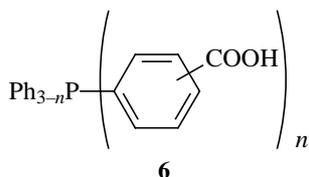
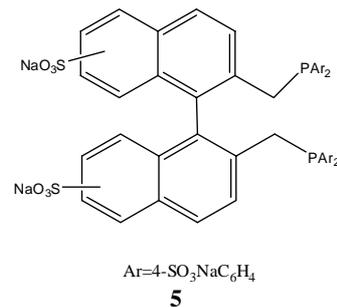
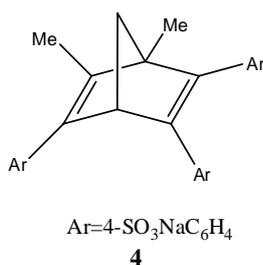
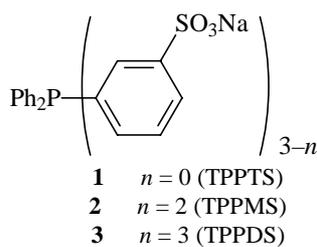
Комплексы таких лигандов с переходными металлами активно изучались в гидроформилировании, карбонилировании и гидрировании непредельных соединений, гидроданировании, окислении, полимеризации, метатезисе и других нефтехимических процессах (табл. 2).

Наиболее изучена реакция гидроформилирования пропилена на родиевом катализаторе на основе натриевой соли три(3-сульфофенил)фосфина (TPPTS 1), реализованная в

Таблица 1

Двухфазный катализ в промышленности

Процесс	Фирма	Активный металл	Растворитель
Олигомеризация этилена (SHOP)	Shell	Ni	1,4-бутандиол
Гидроформилирование пропилена и бутилена	RuhrChemie/Rhone-Poulenc	Rh	Вода
Гидрирование непредельных альдегидов	Rhone-Poulenc	Ru	Вода
Теломеризация бутадиена	Kuraray	Pd	Вода/Сульфолан
Димеризация пропилена	IFP	Ni	Ионные жидкости
Олигомеризация этилена (Linear-1TM)	UOP	Ni	Сульфолан



промышленности (600 тыс.т. бутаналя в год) [5].

Этот процесс обладает рядом существенных преимуществ по отношению к гидроформилированию на традиционных родий- или кобальтсодержащих катализаторах (табл. 3). Хотя процесс протекает при несколько больших давлениях и температурах, чем гомогенное родий-катализируемое гидроформилирование, селективность по нормальному альдегиду выше и есть воз-

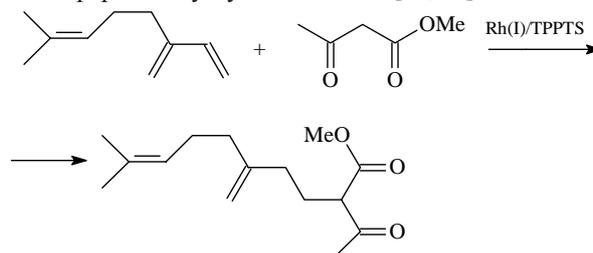
Таблица 2

Нефтехимические процессы с использованием воднофазного катализа

Реакция	Активный металл	Лиганд	Литература
Гидроформилирование	Rh	1—7, 9—11	[20—31]
Гидрирование	Rh, Ru, Ir	1—3,5,6,9	[32—43]
Карбонилирование	Pd	1—3	[44—46]
Вакер-окисление	Pd	12	[47]
Димеризация бутадиена	Pd	1, 2	[48]
Гидроцианирование	Ni	1	[49—50]
Метатезис	Ru	8	[51]
Эпоксидирование	Mn	13	[52]

можность простого отделения и повторного использования катализатора. Как следствие, данный процесс характеризуется существенно более низким (почти на 10% по сравнению с процессом UCC и на 40% по сравнению с процессом RuhrChemie) общим уровнем затрат, более эффективным использованием сырья и энергии. Е-фактор – показатель уровня отходов в процессе (массовое отношение выбросов к полезному продукту) оказывается ниже 0,04, что свидетельствует о высокой эффективности технологии с экологической точки зрения [2, 4, 11, 21—24].

Комплексы с TPPTS используются в настоящее время в еще нескольких промышленных процессах. Так, водорастворимые комплексы родия катализируют одну из стадий синтеза геранилацетона, полупродукта в синтезе витамина А, из мирцена (7-метил-3-метил-1,6-октадиена) и метилового эфира ацетоуксусной кислоты [53, 54].

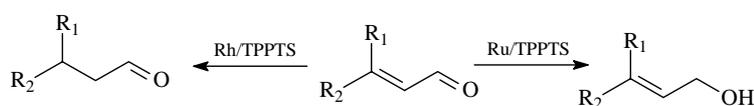


Сравнение промышленных процессов гидроформилирования разных компаний [5, 11]

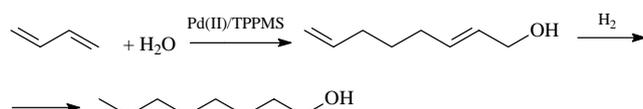
Характеристики процесса	RuhrChemie	Shell	UCC	RuhrChemie/Rhone-Poulenc
Катализатор	HCo(CO) <sub>4</sub>	Co(CO) <sub>3</sub> PR <sub>3</sub>	HRh(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	HRh(CO)(TPPTS) <sub>3</sub>
Давление, МПа	20—30	4—8	1,5—2,0	4—6
Температура, °С	140—180	160—200	85—115	110—130
Конверсия пропилена, %			85—89	85—99
Селективность: <i>n</i> -бутаналь/ <i>изо</i> -бутаналь	80/20	88/12	92/8	94/6
Затраты на выделение катализатора	Высокие	Высокие	Высокие	Низкие

Растворимость комплекса в воде позволяет не только легко отделять и повторно использовать катализатор, но и достигать существенно большей селективности по целевому продукту.

В присутствии комплексов рутения с TPPTS непредельные альдегиды селективно гидрируют до спиртов, процесс реализован в промышленности. Следует отметить, что региоселективность реакции гидрирования определяется активным металлом: с комплексами родия гидрируются двойные связи, с рутением — карбонильная группа [34].



Фирмой Kuragay разработан процесс теломеризации бутадиена в двухфазной системе [5, 48]:



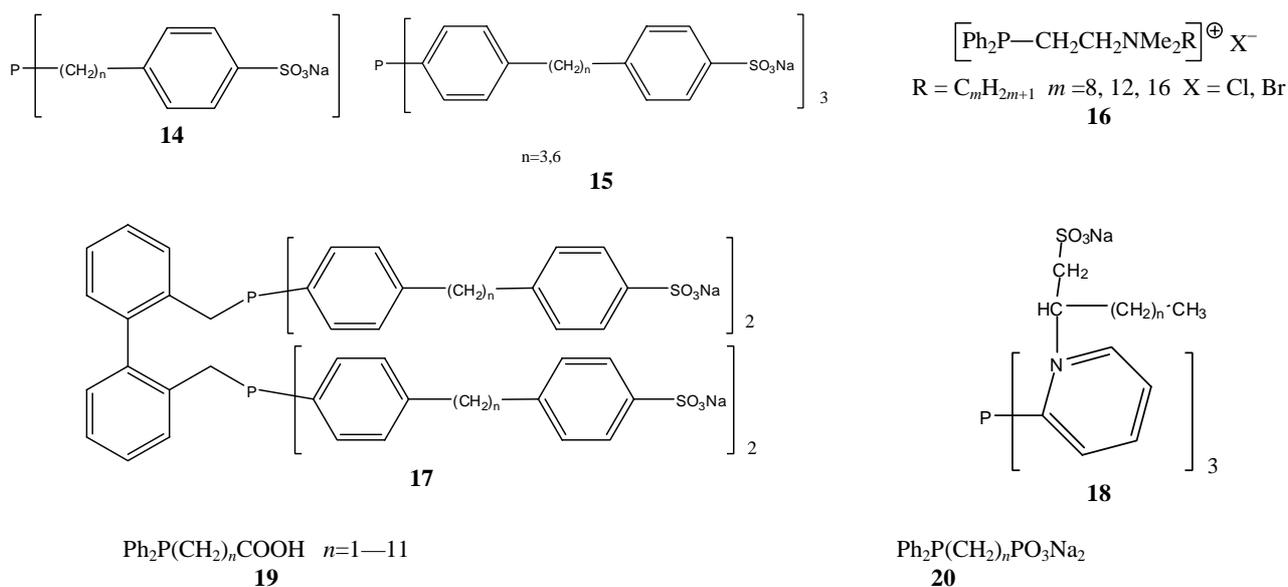
Реакция протекает под давлением диоксида углерода до 2 МПа в присутствии комплекса палладия с TPPMS при 50-кратном избытке лиганда триэтиламонийгидрокарбоната и сульфолана. Селективность по целевому продукту — 2,7-октадиен-1-олу — более 93%. Последующим гидрированием получают октанол-1 (общая мощность 5000 т/год).

Следует отметить, что для неполярных субстратов в двухфазной системе с водорастворимыми комплексами металлов скорости реакции невысоки, что определяется прежде всего их низкой растворимостью и необходимы специальные подходы, позволяющие облегчить проведение реакций. К ним можно отнести использование в качестве компонентов каталитической системы поверхностно-активных веществ или растворимых полимеров. В этом случае реакция протекает в мицеллах ПАВ или полимерных агрегатах в водном растворе, что резко увеличивает ее скорость. Так, использование цетилтриэтиламоний бромида в гидроформилировании вместе

с Rh/TPPTS позволяет увеличить скорость образования альдегидов из высших алкенов благодаря сольubilизации субстратов в ядре мицелл и концентрировании активного комплекса в поверхностном слое мицеллы. Существенно, что для анионных ПАВ, додецилсульфоната- или додецилбензосульфоната, скорость реакции практически не изменялась [55—58]. Возможно также применение добавок поверхностно-активных водорастворимых полимеров, например, полиэтиленгликоля, катионных полимеров [59, 60]

Переносу субстратов в водную фазу способствуют соединения, образующие комплексы «гость-хозяин», такие как модифицированные циклодекстрины, каликсарены. Этот подход был реализован для Вакер-окисления [61, 62], окисления алкилароматических соединений [59], гидроксирования ароматических соединений [63], гидрирования [64], гидроформилирования [65], карбонилирования [66], окислительной димеризации β-нафтолов [67]. В этом случае субстрат переносится в водную фазу в виде соответствующего комплекса включения, что влияет не только на активность катализатора, но и обеспечивает селективность процесса. Так, в Вакер-окислении 1-алкенов для каталитических систем с модифицированными калликс[4]аренами максимальный выход метилкетона достигался в случае гексена-1, а для систем на основе калликс[6]аренов — в случае октена-1 [68, 69].

Еще один путь увеличения активности катализатора в реакциях с неполярными субстратами — применение лигандов, обладающих способностью к сольubilизации субстрата. В этом случае в одной молекуле объединяются свойства ПАВ и металлокомплекса: в молекулу лиганда вводится ионогенная группа вместе с линейным алкильным остатком [70—73]. В результате активный центр закрепляется внутри мицелл, что существенно повышает активность катализаторов. Так, использование родиевых комплексов с лигандами **14—18** позволяет проводить гидроформилирование высших олефинов в двухфазных условиях [74—80], а комплексы с лигандами **19—20** эффективны в гидрировании ряда непредельных соединений [81, 82].



Особый интерес с точки зрения последующего отделения и использования катализатора представляют лиганды с аминогруппами. В этом случае растворимость комплекса в водной фазе может регулироваться изменением кислотности среды. В нейтральной среде катализатор хорошо растворим в неполярном органическом растворителе или субстрате. После проведения реакции при добавлении кислоты, благодаря квартернизации лиганда, катализатор практически полностью переходит в водную фазу и легко отделяется от продуктов реакции. Для перевода его в органическую фазу и повторного использования достаточно изменить рН среды до нейтрального значения (рис. 2) [83—85].

Помимо введения ионогенных или гидроксигрупп

одним из возможных путей существенного увеличения растворимости лиганда в воде является закрепление комплексообразующих групп на водорастворимых полимерах и олигомерах, например полиэтиленоксиде, поликарбоксилатах, полимерах на основе алкилированных акриламидов (**21—33**). Катализаторы на их основе нашли применение в гидроформилировании высших олефинов, карбонилировании, гидрировании кратных связей, метатезисе, кросс-сочетании, окислении ароматических соединений и алканов [86—94]

Например, в работах [89, 90] была изучена возможность применения в гидроформилировании в качестве катализаторов родиевых комплексов на основе полиэтиленоксидов **21—23**, модифицированных концевыми фосфорсодержащими группами с различной электронной плотностью на атоме фосфора. Металлокомплексы позволяли с высокими выходами получать альдегиды из децена-1, додецена-1, стирола, пропенилфенола, аллилфенола в условиях двухфазного гидроформилирования.

Именно для комплексов металлов на основе модифицированных полиэтиленоксидов **21—24**, благодаря зависимости их растворимости в воде от температуры, был предложен еще один элегантный способ, получивший название терморегулируемого межфазного катализа [5, 87, 88]. В двухфазной системе «вода-органический растворитель» при высоких температурах макромолекулярные ком-

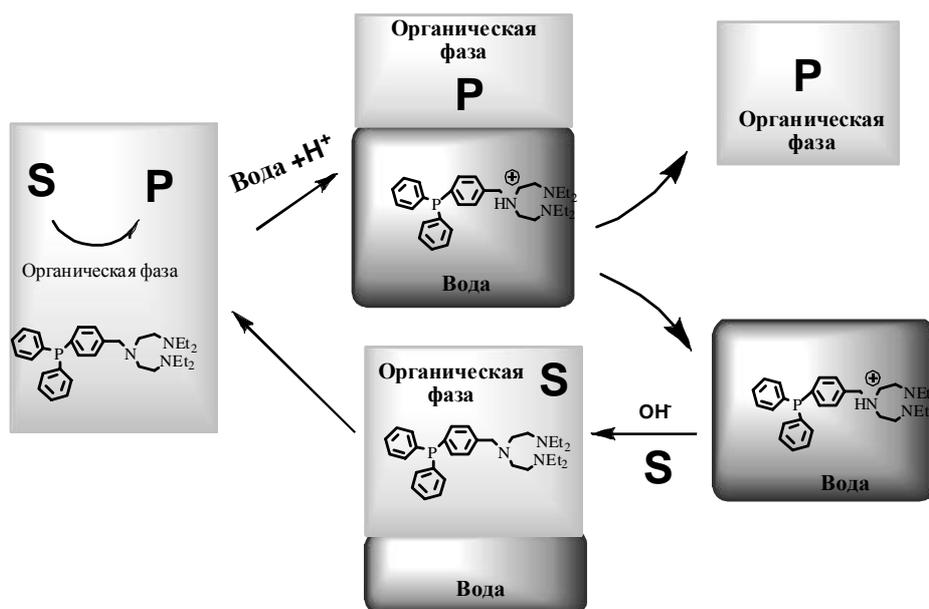
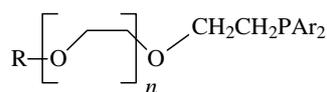
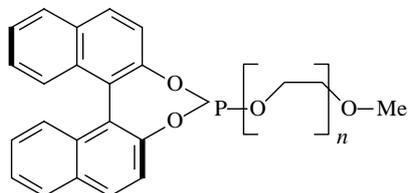


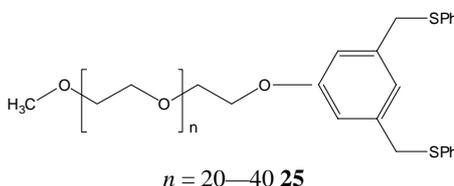
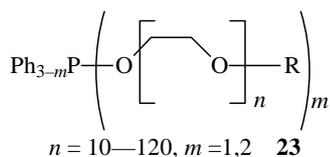
Рис. 2. Двухфазный катализ с использованием лиганд с аминогруппами



Ar= Ph **21**; Ar= O-2-iso-Pr-5-MePh **22**;



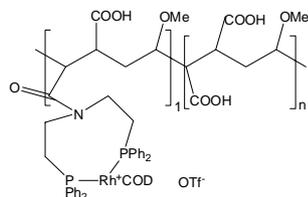
**24**  $n = 16-17$



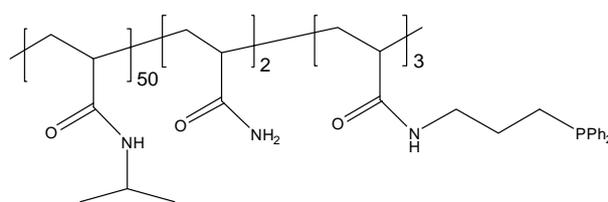
$n = 20-40$  **25**

плексы металлов с закрепленными на олигомерах этиленоксида фосфинсодержащими лигандами переходят практически полностью в органическую фазу, где протекает реакция, а при охлаждении возвращаются в водную фазу. В результате катализатор может быть легко отделен от неполярных продуктов и использован повторно. Плодотворность указанного подхода для гидроформилирования и гидрирования непредельных и нитроароматических соединений была продемонстрирована на примере ряда макромолекулярных комплексов родия с различными фосфин и фосфитсодержащими лигандами.

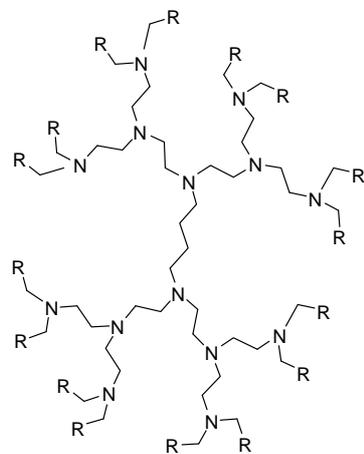
Широкие возможности для дизайна водорастворимых лигандов открывают поликислоты и полиамиды (например, **26**, **27**). Полярные группы в цепи полимера способствуют растворимости таких молекул в различных полярных средах, что позволяет относительно



$n = 4-10$  **26**

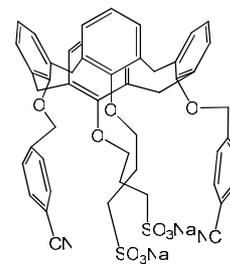
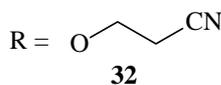
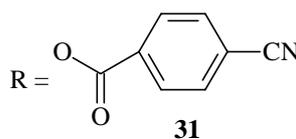
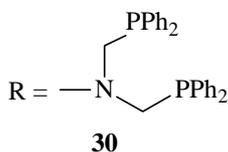


**27**



R= PPh<sub>2</sub> **28**

R= CH<sub>2</sub>CN **29**



**33**

легко модифицировать структуру молекулы различными лигандами. Модификация кислотных или амидных групп в цепи изменяет свойства полимера, такие как способность переноса в водную фазу неполярных субстратов, зависимость растворимости от температуры и т.п. [93—96]. Такие катализаторы были использованы в гидрировании, кросс-сочетании, гидроформилировании.

Еще один тип металлокомплексных катализаторов, активно используемых в двухфазном катализе в последние годы — комплексы на основе дендримеров: **28**, **29**, которые применяются в гидроформилировании, карбонилировании, гидрировании, метатезисе, окислении и др. [97—100]. Привлекательность дендримеров связана с их относительно легким отделением от продуктов реакции в двухфазных системах или мембранной фильтрацией. Благодаря примерно одинаковому размеру молекул катализатора на основе дендримера, потери металла оказываются ничтожными, а сам катализатор практически не теряет активности. Во-вторых, наличие каталитически активных групп на внешней поверхности позволяет получать катализатор с высоким содержанием активного металла, который благодаря структуре дендримера доступен для субстрата. Введением активных центров во внутренние цепи или ядро дендримера можно влиять на селективность катализатора за счет образова-

ния регулярной структуры вблизи каталитического центра. В-третьих, дендримеры, прежде всего водорастворимые, могут связывать гидрофобные молекулы внутри дендримера подобно «молекулярным мицеллам» [100–104].

Следует подчеркнуть, что катализаторы на основе дендримеров могут проявлять необычную селективность. Например, в Вакер-окислении алкенов-1, катализируемом биметаллическим комплексом дендримера **29** с Pd(II) и Cu(II), наблюдалась высокая селективность при окислении концевых двойных связей. Было показано, что это явление объясняется отрицательным дендритным эффектом по отношению к внутренним двойным связям непредельных соединений. Катализаторы на основе палладиевых комплексов дендримеров позволяли селективно гидрировать одну двойную связь в диенах [100].

Особый интерес в двухфазном катализе представляют лиганды, объединяющие в одной молекуле свойства металлокомплекса со способностью к молекулярному распознаванию и межфазному переносу субстрата. Как правило, это водорастворимые молекулы-рецепторы с комплексообразующими группами, такие как циклодекстрины (лиганды **30–32**), каликсарены (лиганд **33**), [105–107]. К основным достоинствам катализаторов на основе таких лигандов следует отнести существенный рост активности по сравнению с аналогичными смесями и высокую селективность процессов [107].

Помимо модификации лиганда ускорение реакции достигается за счет применения двухфазных систем с частичной температурно-зависимой растворимостью. Для таких систем при низких температурах система включает в себя не смешивающиеся водосодержащую и неполярную фазы (например, смесь этанола с водой — гексан). При повышении температуры разделение фаз исчезает. Если катализатор растворяется в полярном растворителе и практически нерастворим в неполярной фазе, реакция при повышенной температуре протекает в гомогенных условиях. При охлаждении образование второй фазы позволяет легко отделять металлокомплексный катализатор (рис. 3). Возможности способа продемонстрированы на примере гидроформилирования и гидрирования [94].

Другой подход, который был использован в гидроформилировании высших олефинов, основан на резком уменьшении взаимной растворимости органической фазы и воды в присутствии растворенного диоксида углерода (Organic-Aqueous Tunable Solvents — OATS). Так, разделение фаз в смеси вода — тетрагидрофуран достигается при увеличении давления диоксида углерода более 2 МПа, что позволяет легко отделять водорастворимый родиевый

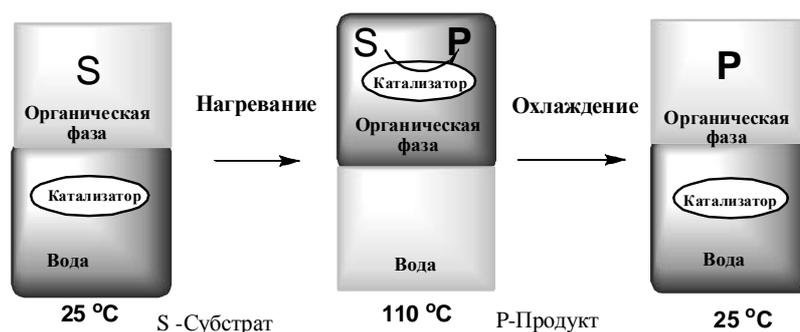


Рис. 3. Общая схема терморегулируемого межфазного катализа с использованием лигандов **21–24**

катализатор (Rh/TPPTS) и использовать его повторно [108, 109].

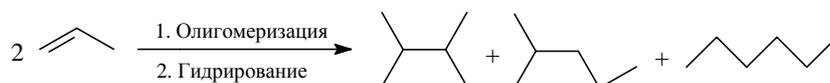
### Иммобилизация металлокомплексных катализаторов в других растворителях

Повышение активности двухфазных каталитических систем в реакциях с неполярными субстратами может быть достигнуто за счет применения альтернативных растворителей, которые, с одной стороны, удовлетворяют требованиям «зеленой химии», а с другой — расширяют спектр субстратов и процессов, для которых может быть использована концепция двухфазного катализа. К таким растворителям следует отнести фторированные углеводороды, ионные жидкости, сверхкритический диоксид углерода [7, 11]. Интересно использование полярных олигомеров, в частности олигоэтиленоксидов, в качестве одной из фаз [58, 110].

Ионные жидкости представляют собой ионные органические соединения, жидкие при комнатной температуре (рис. 4). Они стабильны, обладают низкой летучестью и легко модифицируются путем варьирования строения аниона или катиона [111, 112].

Ионные жидкости, благодаря высокой полярности, могут быть использованы для иммобилизации полярных комплексов. В этом случае выделение неполярных продуктов реакции осуществляют простым разделением фаз, что было продемонстрировано на многочисленных примерах. Ионные жидкости активно используют как среду для таких реакций, как гидроформилирование непредельных соединений, гидрирование диенов до моноенов, гидрирование ароматических соединений, окисление, кросс-сочетание, метатезиса и др. [113, 114].

В настоящее время Французским институтом нефти предложен процесс димеризации пропилена до изомерных гексенов (Difasol процесс), катализируемый комплексами никеля в хлоралюминатных ионных жидкостях на основе имидазола [115, 116]:



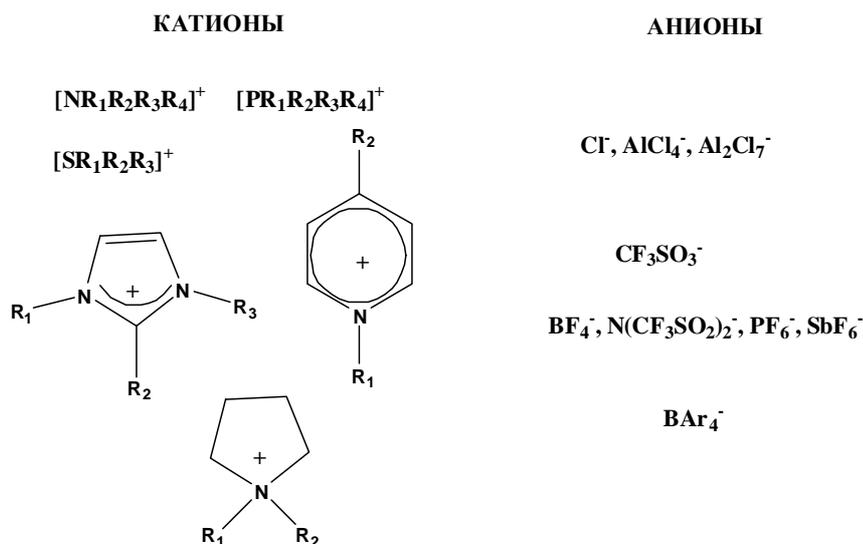


Рис. 4. Ионные жидкости, используемые в качестве растворителей в катализе

Никельсодержащий катионный катализатор генерируется непосредственно в ионной жидкости, а хлоралюминатные анионы выступают в качестве сокатализаторов. Затраты на инвестиции существенно ниже, чем для традиционно используемого гомогенного Dimersol процесса. Катализатор легко отделяется от неполярных продуктов реакции.

Для закрепления комплексов металлов в ионных жидкостях в настоящее время используют лиганды, объединяющие в одной молекуле комплексообразующую группу и фрагмент катиона ионной жидкости (34—38).

Такой подход позволяет существенно увеличить эффективность иммобилизации и снизить возможные потери металла. Например, лиганд 34 был использован в катализируемых комплексами рутения гидрировании двойных связей, лиганд 35 — в метатезисе, 36 — в кросс-сочетании, лиганды 37 — 38 — в гидроформилировании [117—122].

Использование сверхкритического диоксида углерода для иммобилизации комплексов металлов объясняется как уменьшением диффузионных ограничений в этом растворителе, так и упрощением отделения продуктов реакции от катализатора [123—125]. В этом случае процесс может быть реализован в двух

вариантах (рис. 5) [5, 124, 125]:

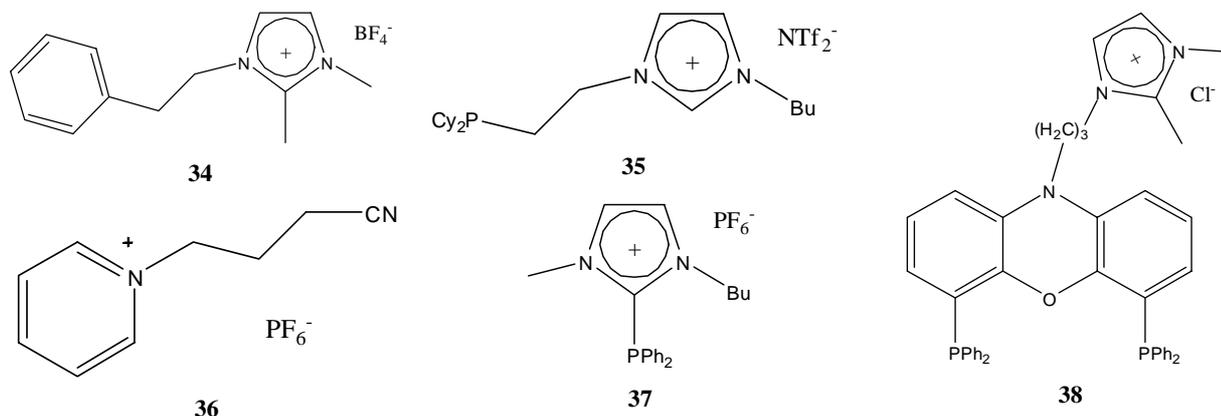
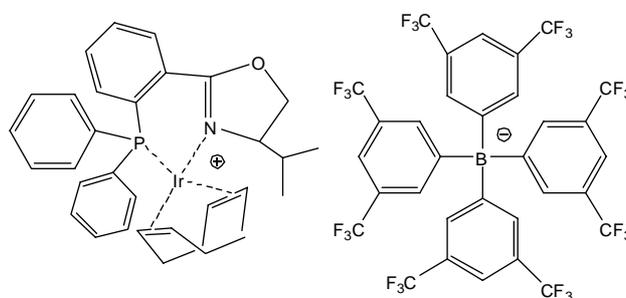
— проведение реакции в двухфазных условиях с экстракцией продуктов в сверхкритический диоксид углерода;

— проведение реакции в гомогенной системе с растворимым в сверхкритическом  $CO_2$  и нерастворимым в продуктах реакции катализаторе.

Первый вариант предполагает применение соразтворителя, такого как ионные жидкости или жидкие олигоэтиленгликоли. Эффективность его была продемонстрирована на примере гидроформилирования, гидровинилирования, гидрирования [124—128]. Во втором случае необходима, как правило, специальная модификация лигандов перфторированными группами для увеличения

растворимости катализатора в сверхкритическом диоксиде углерода [129, 130]. Например, комплексы родия с лигандами 39 и 43 были активны в гидроформилировании, гидрировании, кросс-сочетании [129—132], с лигандом 41 — в гидрировании [133].

Другой путь иммобилизации связан с синтезом ионных комплексов, в которых высокую растворимость обеспечивает противоион [134].



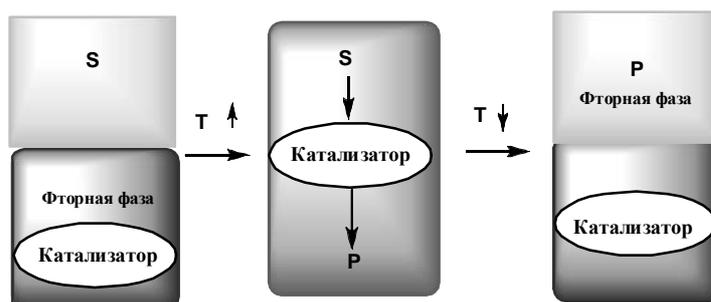
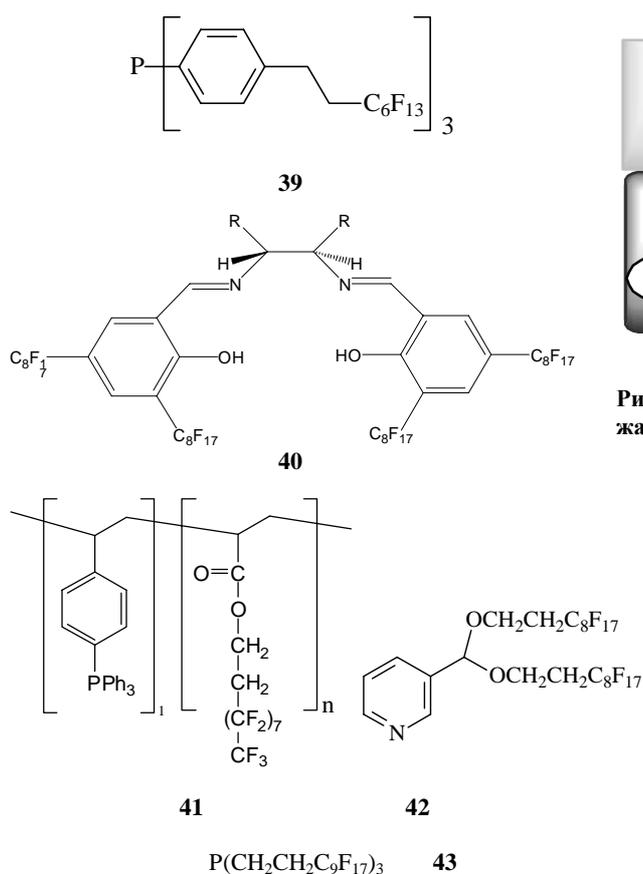


Рис. 6. Схема каталитического процесса с участием фторсодержащих растворителей

Такой подход был применен, в частности, при разработке катализаторов гидрирования [125, 134].

Наконец, широкие возможности для выделения металлокомплексных катализаторов открывают фторированные растворители, такие как *n*-перфторгексан, *n*-перфтороктан, перфторметилциклогексан и др. [135–137]. Эти вещества с очень низкой полярностью не смешиваются даже с неполярными органическими растворителями, такими, как углеводороды. Они химически инертны и с трудом окисляются, обладают низкой токсичностью, не горючи, хорошо растворяют газы.

Существенным преимуществом перфторированных растворителей является температурно-зависимая растворимость в них неполярных углеводородов. Это позволяет проводить реакцию с металлокомплексными катализаторами, растворимыми во фторированной фазе, при повышенных температурах в гомогенных условиях, а при охлаждении легко отделять фазу с катализатором от продуктов реакции (рис. 6).

Для синтеза катализаторов используется, как и в случае сверхкритического диоксида углерода, введение фторированных фрагментов в структуру лиганда [135–142] или фторсодержащих противоионов в комплексе (например  $[CF_3(CF_2)_7(CH_2)_3]_3CH_3N^+$  для гетерополиоксидов) [143]. В рамках этого направления развития двухфазного катализа удалось также предложить эффективные катализаторы для гидроформилирования [135, 138, 139], кросс-сочетания [140], окисления, эпексидирования и др [141–143].

Работы в области двухфазного катализа обозначили новое направление в химии гомогенных металлокомплексных катализаторов, которое соответствует требованиям «зеленой химии». Разнообразие возможных подходов при разработке новых двухфазных каталитических систем создает широкие возможности для их практического использования, а все более ужесточающиеся требования к нефтехимическим процессам в области охраны окружающей среды служат несомненным стимулом для дальнейших исследований в этой области.

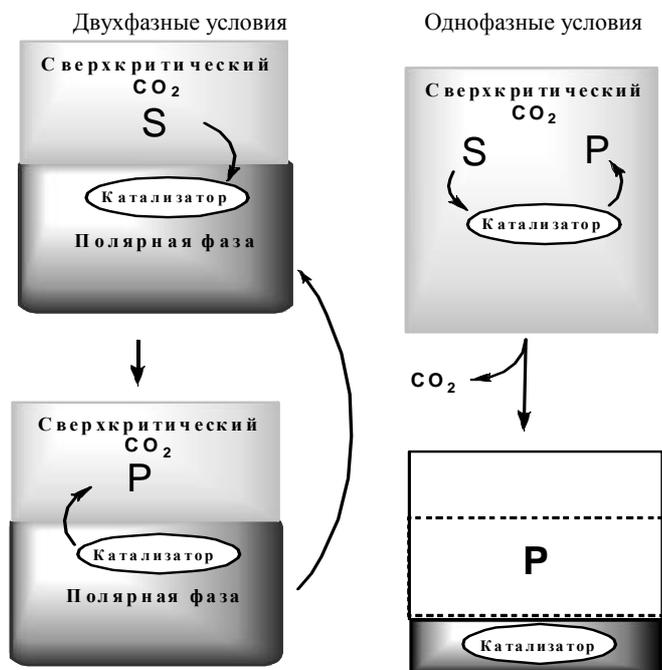


Рис. 5. Возможные схемы использования сверхкритического  $CO_2$  в металлокомплексном катализе

ЛИТЕРАТУРА

1. Кустов Л.М., Белецкая И.П. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2004, т. 48, № 6, с.3.
2. Шелдон Р.А. Там же, 2004, т. 48, № 6, с. 74.
3. Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice. Oxford Univ. Press, Oxford, 1998.
4. Sheldon R. Green Chemistry. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
5. Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds. Eds. B. Cornils, W.A. Herrmann. V. 1, 2. 2-nd ed. VCH, Weinheim, 2002.
6. Catalyst Separation, Recovery and Recycling Catalysis by Metal Complexes. Eds. D. Cole-Hamilton, R.P. Toose. Springer Netherlands, 2006.
7. Karakhanov E., Maximov A. In: Metal Complexes and Metals in Macromolecules. Wiley-VCH, Weinheim, 2003, p.457.
8. Buchmeiser M.R. Polymeric Materials in Organic Synthesis and Catalysis. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
9. Nicholas E. Leadbeater, Marco M. Chem. Revs, 2002, v. 102, № 10, p. 3217—3274.
10. Handbook of petrochemicals production process. Ed. R.A. Mayers. McGraw-Hill, 2005.
11. Aqueous Phase Organometallic Catalysis — Concepts and Applications. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2004.
12. Караханов Э.А., Кардашева Ю.С. и др. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2000, № 2, с. 53.
13. Manassen J. In: Catalysis: Progress in Research. Plenum Press, London, 1973, p. 177, 183.
14. Parshall G. W. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 8716.
15. Adams D.J., Dyson P.J., Tave S.J. Chemistry in Alternative Reaction Media. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2004.
16. Joo F. Aqueous Organometallic Catalysis. Kluwer Academic Publishers, 2002.
17. Cornils B., Herrmann W.A., Eckl R.W. J. Mol. Catal., 1997, v. 116, p. 27.
18. Cornils B. Org. Prod. Res. & Dev., 1998, v. 2, p. 121.
19. Multiphase Homogeneous Catalysis. Ed. W.A. Herrmann. Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
20. Herrmann W.A., Kohlpaintner C.W., Bahrmann H. e.a. J. Mol. Catal., 1992, v. 73, p. 191.
21. Herrmann W.A., Kohlpaintner C.W., Manetsberger R.B. e.a. Ibid., 1995, v. 97, p. 65.
22. Herrmann W.A., Thiel W.R., Kuchler J.G. Chem. Ber., 1990, Bd. 123, S. 1953.
23. Cornils B., Wiebus E. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 1996, v. 115, p. 21119.
24. van Leeuwen P.W.N.M., Claver C. Rhodium Catalyzed hydroformylation. Kluwer Academic, Dordrecht, 2000.
25. Russel M.J.H. Platinum Metals Rev., 1988, v. 32, № 4, p. 179.
26. Buhling A., Kramer P.C.J., van Leeuwen P.W.N.M. J. Mol. Catal. A, 1995, v. 98, p. 69.
27. Schull T. L., Fettinger L.J.C., Knight D.A. Inorg. Chem., 1996, v. 35, p. 6717.
28. Machnitzki P., Nickel T., Stelzer O. e.a. Eur. J. Inorg. Chem., 1998, p. 1029.
29. Kant M., Bischoff S. Z. anorg. und allg. Chem., 1999, Bd. 625, S. 707.
30. Dressick W.J., George C., Brandow S.L. e.a. J. Org. Chem., 2000, v. 65, p. 5059.
31. Andriollo A., Bolivar A., Lopez F.A. e.a. Inorg. Chim. A, 1995, v. 238, p. 187.
32. Smith R.T., Ungar R.K., Baird M.C. Transition Met. Chem. 1982, v. 7, p. 288.
33. Smith R.T., Ungar R.K., Sanderson L.J. e.a. Organometallics, 1983, v. 2, p. 1138.
34. Joo F., Csiba P., Benyei A.C. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, p. 1602.
35. Benyei A.C., Joo F. J. Mol. Catal., 1990, v. 58, p. 151.
36. Ding H., Hanson B.E., Bakos J. Angew. Chem., 1995, v. 107, p. 1728.
37. James B.R., Morris R.H. J. Chem.Soc., Chem. Commun., 1978, p. 929.
38. Grosselin J.M., Mercier C., Allmang G. e.a. Organometallics, 1991, v. 10, p. 2126.
39. Mercier C., Chabardes P. Pure Appl. Chem., 1994, v. 66, p. 1509.
40. Hernandez M., Kalck P. J. Mol. Catal. A: Chem., 1997, v. 116, p. 131.
41. Darensbourg D.J., Joor F., Kannisto M. e.a. Inorg. Chem., 1994, v. 33, p. 200.
42. Andriollo A., Carrasquel J., Marino J. e.a. J. Mol. Catal. A: Chem., 1997, v. 116, p. 157.
43. EP Appl. 544.455, 1993.
44. Papadogianakis G., Maat L., Sheldon R.A. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994, p. 2659.
45. Okano T., Uchida I., Nakagaki T. e.a. J. Mol. Catal., 1989, v. 54, p. 2589.
46. Tilloy S., Monflier E., Bertoux F. e.a. New J. Chem., 1997, v. 21, p. 529.
47. Brink ten Gerd-Jan, Arends Isabel W.C.E. e.a. Appl. Catalysis A: General, 2000, v. 194-195, p. 435—442.
48. US Patent 4.356.333, 1982.
49. US Patent 4.087.452, 1978.
50. EP 032.299B, 1984.
51. Mohr B., Lynn D.M., Grubbs R.H. Organometallics, 1996, v. 15, p. 4317.
52. Brinkma J, Schmieder I., Van Vliet G. e.a. Tetrahedron Lett., 2002, v. 43, p. 2619.
53. Mercier C., Chabardes P. Pure Appl.Chem., 1994, v. 66, p. 1509.
54. EP 362.037, 1987 ; EP 320.339, 1987.
55. Lekhal A., Chaudhari R.V., Wilhelm A.M. e.a. Catal. Today, 1999, v. 48, p. 265.
56. Riisager A., Hanson B.E. J. Mol. Catal. A: Chem., 2002, v. 189, p. 195.
57. Li M., Li Y., Chen H., He Y., Li X. J. Mol.Catal. A: Chem., 2003, v. 194, № 1-2, p. 13.
58. Yuan M., Chen H., Li R. e.a. Catalysis Letters, 2004, v. 94, № 1-2, p. 15.
59. Караханов Э.А., Иванова Е.А. Известия РАН. Сер. хим., 2007, т. 56 № 4, с. 621—630.
60. Fuhrmann H., Grassert I., Holzhtuter G. e.a. New J. Chem., 2002, v. 26, № 11, p. 1675.
61. Zahalka H.A., Januszkiewicz K., Alper H. J. Mol. Cat., 1986., v. 35., p. 249.
62. Monflier E, Blouet E., Barbaux Y. e.a. Angew.Chem. Int. Ed., 1994, v. 33, p. 2100—2102.
63. Karakhanov E.A., Maximov A.L., Predeina V.V. e.a. Catal. Today, 1998, v. 4, p. 189.
64. Monflier E., Tilloy S., Castanet Y. e.a. Tetrahedron Lett., 1998, v. 39, p. 2959.
65. Monflier E., Fremy G., Castanet Y. e.a. Angew Chem. Int. Ed. Engl., 1995, v. 34., p. 2269.
66. Monflier E., Tilloy S., Bertoux F. e.a. New J.Chem., 1997, v. 21, p. 857.
67. Караханов Э.А., Кардашева Ю.С. и др. Нефтехимия, 2007, т. 57, № 6, с. 415.
68. Karakhanov E., Buchneva T., Maximov A. e.a. J. Mol. Catal. A., 2002, v. 184, p. 11.
69. Караханов Э.А., Бучнева Т.С., Максимов А.Л. и др. Нефтехимия, 2003, т. 43, № 1, с. 42.

70. Bartik T., Bartik B., Hanson B.E. *e.a.* Organometallics, 1993, v. 12, p. 164.
71. Ding H., Hanson B.E., Bakos J. Angew. Chem., 1995, v. 107, p. 1728.
72. Ding H., Hanson B.E., Bartik T. *e.a.* Organometallics, 1994, v. 13, p. 3761.
73. Bartik T., Ding H., Bartik B. *e.a.* J. Mol. Catal. A, 1995, v. 98, p. 117.
74. Mohr B., Lynn D.M., Grubbs D.M. Organometallics, 1996, v. 15, p. 4317.
75. Shaughnessy K.H., Booth R.S. Org. Lett., 2001, v. 3, p. 2757.
76. Lynn D.M., Mohr B., Grubbs R.H. *e.a.* J. Am. Chem. Soc., 2000, v. 122, p. 6601.
77. Hanson B.E. Coord. Chem. Rev., 1999, v. 185, p. 795.
78. Hanson B.E., Ding H., Kohlpaintner C. W. Catal. Today, 1998, v. 42, p. 421.
79. Fell B. Tenside Surf. Det., 1998, v. 35, p. 327.
80. Sinou B. Top. Curr. Chem., 1999, v. 206, p. 41.
81. Mudalige D.C., Rempel G.L. J. Mol. Catal. A, 1997, v. 116, p. 309.
82. Schull T.L., Olano R.L., Knight D.A. Tetrahedron, 2000, v. 56, № 37, p. 7093.
83. Buhling A., Elgersma J.W., Kamer P.C.J. *e.a.* J. Mol. Catal. A, 1997, v. 116, p. 297.
84. Buhling A., Nkrumah S., Elgersma J.W. *e.a.* J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1996, p. 2143.
85. Buhling A., Elgersma J.W., Kamer P.C.J. *e.a.* Organometallics, 1997, v. 16, p. 3027.
86. Borrmann Th., Roesky H.W., Ritter U. J. Mol. Catal. A: Chem., 2000, v. 153, p. 31.
87. Zheng X., Jiang J., Liu X., Jin Z. Catal. Today, 1998, v. 44, p. 175.
88. Liu Ch., Jiang j., Wang Y. *e.a.* J. Mol. Catal. A: Chem., 2003, v. 198, № 1-2, p. 23.
89. Karakhanov E.A., Kardasheva Yu.S., Maksimov A.L. *e.a.* J. Mol. Catal. A., 1996, v. 107, p. 235.
90. Karakhanov E.A., Kardasheva Yu.S., Runova E.A. *e.a.* J. Mol. Catal. A: Chem., 1999, v. 142, p. 339.
91. Yao Q. Angew. Chem. Int. Ed., 2000, v. 39, p. 3896.
92. Bergbreiter D.E., Osburn Ph.L., Liu Y-S. J. Am. Chem. Soc., 1999, v. 121, p. 9531.
93. Malmstrom T., Anderson C. J. Mol. Catal. A: Chem., 1997, v. 116, p. 237.
94. Bergbreiter D.E., Case B.L., Cartaway J.W. Macromolecules, 1998, v. 31, p. 6053.
95. Bergbreiter D.E., Frels J., Heuz K. Reactive & Functional Polymers 2001, v. 49, p. 249.
96. Bergbreiter D.E., Osburn P.L., Li C. Org Lett., 2002, v. 4, № 5, p. 737.
97. Tomalia D.A., Fréchet J.M.J. Dendrimer and other dendritic polymers. John Wiley & Sons Ltd., 2001, p. 595—612.
98. Newkome G.R., Moorefield C.N. *e.a.* Dendritic molecules: concept, synthesis, perspective. VHC, Weinheim, 1996.
99. Van Heerbeek R., Kamer P.C.J. *e.a.* Chem.Rev., 2002, v. 102, p. 3717.
100. Karakhanov E.A., Karapetyan L.M., Kardasheva Yu.S. *e.a.* Macromol. Symp., 2006, v. 235, p. 39.
101. Smith D.K., Diederich F. Chem. Eur. J., 1998, v. 4, p. 1353.
102. Janssen H.M., Meijer E.W. Chem. Rev., 1999, v. 99, p. 1665.
103. Piotty M.E., Rivers F.Jr., Bond R. *e.a.* J. Am. Chem. Soc., 1999, v. 121, p. 9471.
104. Twyman L.J., Beezer A.E., Esfand R. *e.a.* Tetrahedron Lett., 1999, v. 40, p. 205.
105. Maksimov A.L., Sakharov D.A., Filippova T.Yu. *e.a.* Ind. Eng. Chem. Res., 2005, v. 44, № 23, p. 8644.
106. Maksimov A.Ya., Buchneva T.S., Karakhanov E.A. J. Mol. Catal. A., 2004, v. 217, № 1—2, p. 59.
107. Караханов Э.А., Максимов А.Л., Рунова Е.А. Успехи химии, 2005, № 1, с. 104—119.
108. Lu E.A., Lazzaroni M. J., Hallett J. P. *e.a.* Ind. Eng. Chem. Res., 2004, v. 43, p. 1586.
109. Eckert C.A., Liotta C.L., Bush D. *e.a.* J. Phys. Chem. B, 2004, v. 108, p. 18108—18118.
110. Chandrasekhar S. Org. Lett., 2002, v. 4, p. 4399.
111. Кустов Л.М., Васина Т.В., Ксенофонтов В.А. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2004, т. 48, № 6, с. 13.
112. Wesserscheid P., Keim W. Angew. Chem. Int. Ed., 2000, v. 39, p. 3772.
113. Wesserscheid P., Welton T. Ionic Liquids in Synthesis. Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
114. Welton T. Coord. Chem. Rev., 2004, v. 248, p. 2459.
115. Lecocq V., Olivier-Bourbigou H. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, 2007, v. 62, № 6, p. 761.
116. Favre F., Forestière A., Hugues F. *e.a.* Oil Gas-Eur. Mag., 2005, v. 2, p. 83.
117. Geldbach T.J., Dyson P.J. J. Am. Chem. Soc., 2004, v. 126, p. 8114.
118. Geldbach T.J., Laurency G., Scopelliti R. *e.a.* Organometallics, 2006, v. 25, p. 733.
119. Consorti C.S., Aydos G.L.P., Ebeling G. *e.a.* J. Org. Lett., 2008, v. 10, № 2, p. 237—240.
120. Zhao D., Fei Zh., Geldbach T.J. *e.a.* J. Am. Chem. Soc., 2004, v. 126, p. 15876.
121. Brauer D.J.; Kottsieper K.W., Liek C. *e.a.* J. Organomet. Chem., 2001, v. 630, p. 177.
122. Webb P.B., Sellin M.F., Kunene T.E. *e.a.* J. Am. Chem. Soc., 2003, v. 125, p. 15577.
123. Leitner W. Acc. Chem. Res., 2002, v. 35, p. 746.
124. Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids. Eds. P.G.Jessop, W. Leitner. Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
125. Leitner W. Pure Appl. Chem., 2004, v. 76, № 3, p. 635.
126. Ballivet-Tkatchenko D., Picquet M., Solinas M. *e.a.* Green Chem., 2003, v. 5, p. 232.
127. Brown R. A., Pollet P., McKoon E. *e.a.* J. Am. Chem. Soc., 2001, v. 123, p. 1254.
128. Liu F.C., Abrams F.C., Baker R.T. *e.a.* Chem. Commun., 2001, p. 433.
129. Kainz S., Koch D., Baumann W. *e.a.* Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1997, v. 36, p. 1628.
130. Loeker F., Leitner W. Chem.Eur. J., 2000, v. 6, p. 2011.
131. Palo D.R., Erkey C. Ind. Eng. Chem. Res., 1998, v. 37, p. 4203.
132. Carroll M.A., Holmes A.B. Chem. Commun., 1998, p. 1395.
133. Lopez-Castillo Z.K., Flores R., Kani I. *e.a.* Ind. Eng. Chem. Res., 2002, v. 41, p. 3075.
134. Bosmann A., Francio G., Janssen E. *e.a.* Angew. Chem. Int. Ed., 2001, v. 40, p. 2697.
135. Horváth T., Rábai J. Science, 1994, v. 266, p. 72.
136. Horvath I.T. Acc. Chem. Res., 1998, v. 31, p. 641.
137. Bhattacharyya P., Croxtall B., Fawcett J. *e.a.* J. Fluorine Chem., 2000, v. 101, p. 247.
138. Richter B., Spek A.L., Koten van G. *e.a.* J. Am. Chem. Soc., 2000, v. 122, p. 3945.
139. Horvath T. J. Am. Chem. Soc., 1998, v. 120, p. 3133.
140. Ming-Gui Shen, Chun Cai, Wen-Bin Yi. J. Fluorine Chem., 2007, v. 128, p. 1421—1424.
141. Pozzi G., Cavazzini M., Quici S. *e.a.* Tetrahedron Lett., 1997, v. 38, p. 7605.
142. Cavazzini M., Pozzi G., Quici S. *e.a.* J. Mol. Catal. A: Chem., 2003, v. 204, p. 433.
143. Maayan G., Fish R.H., Neumann R. Org. Lett., 2003, v. 5, № 20, p. 3547.