

УДК 661.727.1+66.095.5

ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ ИЗ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Корнеева Г. А., Локтев С. М.

Обобщены литературные и патентные данные по гидроформилированию формальдегида в гликолевый альдегид — промежуточный продукт синтеза этиленгликоля. Рассмотрены основные типы катализитических систем на основе карбонильных комплексов родия и кобальта и особенности реакции в сравнении с гидроформилированием олефинов. Обсужден механизм реакции с учетом превращений формальдегидных комплексов переходных металлов.

Библиография — 116 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	118
II. Состояние исследований процессов гидроформилирования формальдегида	119
III. Гидроформилирование формальдегида в среде амидов	121
IV. Гидроформилирование в присутствии основных промоторов или растворителей	124
V. Химия координированного формальдегида и механизм гидроформилирования	127
VI. Заключение	135

I. ВВЕДЕНИЕ

Широкое использование этиленгликоля в различных областях обуславливает непрерывное возрастание потребности в этом соединении. Мировой объем производства этиленгликоля в 1983 г. составил 4,5 млн. т [1]. В промышленности его получают из этиленового сырья, стоимость которого постоянно растет.

Поиск новых методов получения этиленгликоля, особенно без привлечения этилена, представляет практический интерес. Наиболее перспективными признаются методы, основанные на использовании синтез-газа (табл. 1).

Согласно технико-экономическим прогнозам [1], особенно привлекательны процессы, включающие карбонилирование формальдегида. Сведения о них содержатся в недавно опубликованных монографиях [3—6] и обзорах [2, 7—15].

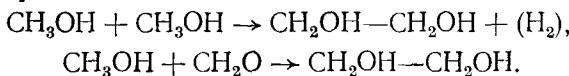
Помимо перечисленных в табл. 1 известны следующие способы получения этиленгликоля.

1) Конденсация формальдегида:



Процесс ведут [16] в присутствии щелочных катализаторов, нанесенных на цеолиты, при 90—100° С с использованием водных растворов формальдегида. Выход гликолевого альдегида составляет около 12%, скорость его образования — 2,5—4,5 моль/(л·ч).

2) Редокс-реакция (радикальное сочетание, радикальная конденсация) [8, 17—20]



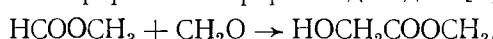
Реакцию осуществляют либо в жидкой, либо в газовой фазе при давлении 5—14 МПа и температуре 225—350° С, используя генераторы радикалов. Выход этиленгликоля составляет 200 кг/(м³·ч).

Таблица 1

Синтез этиленгликоля и его производных [1]

Исходные вещества	Катализатор	Температура, °C	Давление, МПа	Продукты	Селективность, %	Число оборотов, 10^3 с ⁻¹
CO + H ₂	Cs ₂ Rh ₁₇ (CO)S ₂	200	100	Этиленгликоль Метанол	69 21	18,1
CH ₃ OH + CO + O ₂	PdI ₂ —CuSO ₄	120	2	Диметилоксалат	78	37,0
	Pd/ γ -Al ₂ O ₃ —NO	120	2	Диметилкарбонат Диметилоксалат Диметилкарбонат	22 80 20	21,7
HCHO + CO + H ₂ O	HF	50	2	Гликолевая кислота	94	0,07
$\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{O} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	RhCl ₃ —HI	150	7	Гликолевая кислота Уксусная и муравьиная кислоты	39 61	6,4
	Co ₂ (CO) ₈	120	10	Гликолевый альдегид Метанол	77 23	11,6
Параформ + H ₂ + CO	RhCl(CO)(PPh ₃) ₂ —NEt ₃ —PPh ₃			Гликолевый альдегид Метанол и углеводы	76 24	148,0
	Co(OAc) ₂ (C ₅ Me ₅)	160	19	Монобутиловый эфир этиленгликоля Дибутиловый эфир этиленгликоля Метанол	62 6 4	18,8
H ₂ C(OMe) ₂ + CO + H ₂	Co ₂ (CO) ₈	180	20	Метиловый эфир этиленгликоля Диметиловый эфир этиленгликоля Метанол и прочие	46 9 45	3,4

3) Сочетание метилформиата с формальдегидом [5, 21]:



Реакцию проводят при атмосферном давлении и температуре $\sim 90^\circ$ в присутствии сильных кислот — HF, H₂SO₄ и др. (селективность до 90%). Замена метилформиата на муравьиную кислоту приводит к получению гликолевой кислоты.

В настоящем обзоре рассмотрены методы получения гликолевого альдегида (полупродукта на пути синтеза этиленгликоля) гидроформилированием формальдегида:



II. СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССОВ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

До настоящего времени эту реакцию чаще всего осуществляли в растворах комплексных соединений Co и Rh как гомогенно-катализитическую. Последующее восстановление гликолевого альдегида до этиленгликоля проводили в том же реакторе при использовании рутениевых катализаторов [22].

Запатентован процесс гидроформилирования формальдегида на гетерогенных родиевых катализаторах, модифицированных третичными

фосфинами, закрепленных на твердых носителях [23]: при 25 МПа и 120—160° С в жидкофазном процессе конверсия формальдегида в гликолевый альдегид составляет 60—80 %. Исходным соединением может служить параформальдегид, триоксан или водный раствор формальдегида. В последнем случае селективность по целевому продукту невысока из-за ускорения побочной реакции гидрирования гликолевого альдегида до метанола. Использование триоксана требует проведения реакции при высоких температурах ($\sim 300^\circ \text{C}$) для образования мономерной формы формальдегида; чтобы осуществить деполимеризацию параформа достаточно вести реакцию при температурах 90—130° С [24], это делает его наиболее удобным реагентом.

Высокая реакционная способность формальдегида и гликолевого альдегида вызывает протекание множества побочных и вторичных реакций, снижающих селективность гидроформилирования. Среди них главными являются превращение Канницаро — Тищенко, гидрирование до метанола и его гомологизация, альдольная конденсация формальдегида в углеводы. Последние три реакции катализируются компонентами катализитической системы, а конденсация вовлекает в нежелательные превращения целевой продукт — гликолевый альдегид. Нежелательные побочные и вторичные превращения особенно сильно ускоряются Со-катализаторами. Так, при гидроформилировании формальдегида в присутствии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в диоксане при 120° С максимальная селективность не превышает 40 %; в тех же условиях $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ дает гликолевый альдегид с выходом 85 % [25].

Жесткие условия гидроформилирования (давление 15,0—25,0 МПа, температура 150—170° С), невысокая селективность и малая скорость реакции в присутствии Со-катализаторов (число оборотов 11,6 с^{-1} [26] по сравнению с 148,0 с^{-1} для родиевой системы [27]) заставили отдать предпочтение родиевым катализаторам. Патентные и научные публикации последних лет касаются преимущественно процессов, протекающих в растворах комплексов родия.

Хорошие показатели (селективность до 95 %, конверсия CH_2O более 95 %, число оборотов катализатора около $150 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$) достигаются при введении в состав фосфин-родиевой катализитической системы промоторов: кислот органического [28] и неорганического [29] происхождения, металлоорганических соединений или солей металлов [30—35], оснований [36, 37].

Технологическое оформление процесса получения этиленгликоля гидроформилированием формальдегида находится в настоящее время в стадии исследования и разработки; в предложенных вариантах используется или одностадийный процесс, сочетающий гидроформилирование формальдегида и гидрирование гликолевого альдегида в одном реакторе [38], или двухстадийный [39], в котором катализатором первой стадии служит родиевый комплекс (в растворе, в виде суспензии или нанесенный на твердый носитель). Предложено проводить процесс с неглубокой конверсией формальдегида [40] для снижения доли продуктов конденсации.

Наиболее часто используют родиевые катализаторы, модифицированные PAr_3 ; они подвергаются дезактивации, вызванной, как и в случае гидроформилирования олефинов [41, 42], превращением фосфинового лиганда в результате ортометаллирования ароматического заместителя [43]. Сведения по регенерации такого катализатора отсутствуют.

Возвращение катализатора в цикл возможно при использовании фосфинамидного лиганда. Для этого применяют систему растворителей: низкокипящий (ацетонитрил), неполярный высококипящий (*m*-ксилол) и небольшие количества второго низкокипящего растворителя (диэтилового эфира) для разрушения азеотропа ацетонитрил — метанол. Наиболее полная регенерация достигается при применении в качестве лиганда N -метил- N -оксадецил-3-(дифенилфосфин)пропионамида $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_{18}\text{H}_{37})$. При этом обеспечивается селективность по гликолевому альдегиду до 93—99 %; конверсия формальдегида после пер-

вого цикла снижается на 13%, остаточное содержание родия в гликоловом альдегиде составляет 26 млн^{-1} [44, 45].

Гидрирование гликолового альдегида до этиленгликоля может быть осуществлено в присутствии гетерогенных гидрирующих катализаторов: никеля Ренея (при 110° С и 7,0 МПа достигается 100%-ная конверсия формальдегида при 49%-ной селективности по этиленгликолю), Рd на угле (70° С, 70 МПа, конверсия 100%, селективность 73%) и др. [46, 47]. Запатентованы процессы гидрирования гликолового альдегида в этиленгликоль с количественным выходом [48, 49].

Имеется пример селективного гомогенного гидрирования гликолового альдегида в статической системе в растворе $\text{Rh}(\text{acac})\text{CO}_2$ в *m*-ксилоле, тетраглиме или диоксане, содержащем PPh_3 : при 80° С, давлении 10 МПа и соотношении $\text{CO} : \text{H}_2$, равном 1 : 1, за 1 ч выход этиленгликоля составляет 90,2 мол. % [50].

Описанные катализитические способы гидроформилирования формальдегида можно условно разделить на две группы: а) с участием в качестве лигандов *N,N*-диалкилзамещенных амидов карбоновых кислот в координационной сфере родия; б) основывающиеся на активации катализитической системы с помощью растворителей или промоторов, которые обладают ярко выраженной основностью, обеспечивающей ионизацию катализитического комплекса.

III. ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА В СРЕДЕ АМИДОВ

Изучение закономерностей катализитического гидроформилирования формальдегида показало [51], что в отличие от реакции с олефинами высокие скорости образования гликолового альдегида в присутствии комплексов Rh достигаются только при использовании в качестве растворителей *N,N*-диалкилзамещенных амидов карбоновых кислот. В других растворителях образуется только метанол (табл. 2).

Наилучшие результаты достигнуты в диметилацетамиде при использовании в качестве предшественников катализатора хлорсодержащих трифенилfosфиновых комплексов родия, в частности, $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$. Отмечено торможение реакции гликоловым альдегидом [51].

Среди других признаков, отличающих эту реакцию от гидроформилирования олефинов, существенным является присутствие хлора в координационной сфере действующей активной частицы родия и независимость

Таблица 2

Гидроформилирование формальдегида в присутствии различных предшественников катализатора и растворителей [51]

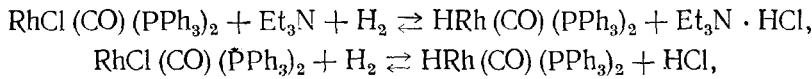
Предшественник катализатора	Растворитель	Выход, %	
		гликолового альдегида	метанола
$\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	Уксусная кислота	0,0	18,6
	Ацетон	0,0	42,0
	Ацетонитрил	2,8	43,0
	Бензол	0,0	19,7
	1,4-Диоксан	0,0	31,7
	Пиридин	2,8	4,4
	Диметилацетамид	5,6	4,1
	Диметилформамид	12,3	4,7
$\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2^*$	»	39,8	2,3
	Формамид	0,0	0,0
	Метилформамид	0,0	0,0
	Метилфенилформамид	0,0	0,0
	Диметилацетамид	49,7	1,2
$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$	Диметилформамид	0,0	0,0
	»	19,6	0,4
	»	3,8	26,7

Примечание. Условия проведения реакции: $[\text{Rh}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{HCHO}] = 2$ моль/л, $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$, температура 110° С, давление 8 МПа, продолжительность реакции 3 ч, 100 мл растворителя.

* $[\text{HCHO}] = 1$ моль/л, давление 13 МПа.

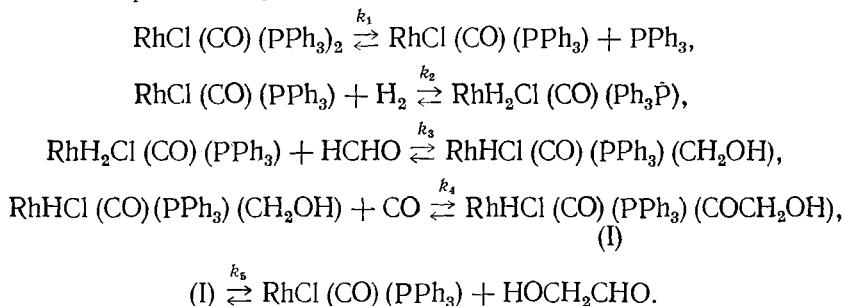
скорости и селективности реакции от основности лиганда. Исключение лиганда PR_3 из состава катализической системы делает ее неактивной, что также нехарактерно для гидроформилирования олефинов.

Кинетическое исследование реакции в присутствии $\text{RhCl}(\text{CO}) \cdot (\text{PPh}_3)_2$ — предшественника катализатора — в растворе диметилформамида (ДМФА) показало [25, 52], что введение в реакционную смесь $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ или Et_3N не изменяет начальную скорость гидроформилирования. Поскольку гидроформилирование олефинов в присутствии $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ идет с более высокими скоростями, чем в присутствии $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, а катализическую активность последнего связывают с превращением [53, 54]:



то добавление $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ должно вызвать снижение скорости реакции, а добавление Et_3N или использование с самого начала $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ — ее повышение. Отсутствие этих эффектов, как и индукционного периода при использовании $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, а также обнаружение этого комплекса среди продуктов гидроформилирования позволили заключить, что хлор входит в состав катализически активного комплекса.

С учетом изложенного схема механизма гидроформилирования формальдегида предусматривать присутствие Cl в составе интермедиатов; в целом она имеет сходство с известной схемой гидроформилирования олефинов [25]:



В предположении, что начальная скорость реакции при использовании $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ с избытком PPh_3 в диметилзамещенном амиде, равна $v_0 = k_5[\text{I}]$, были определены константы скоростей отдельных стадий — k_1, k_2, k_3, k_4 — и показано, что выведенное уравнение

$$v_0 = \frac{1}{2} k_1 k_2 k_3 k_4 k_5 P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}} [\text{HCHO}]_0 \left\{ \left(1 + \frac{4 [\text{Rh}]_0}{k_1 (1 + X)} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right\}, \quad (1)$$

где

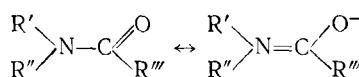
$$X = k_2 P_{\text{H}_2} + k_2 k_3 P_{\text{H}_2} [\text{HCHO}]_0 + k_2 k_3 P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}} [\text{HCHO}]_0,$$

удовлетворительно описывает экспериментальные кинетические зависимости [52]. Энергия активации реакции составляет 18,3 ккал/моль.

Следует отметить, что предполагаемый механизм не предусматривает участия в реакции дикарбонильного хлоркомплекса родия с PPh_3 — $\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$, — так как такие частицы не были способны на первой стадии активировать H_2 в реакции окислительного присоединения. Вместе с тем известно, что прочность связи $\text{Rh}—\text{CO}$ в подобных монокарбонильных хлоркомплексах родия высока и, следовательно, подвижность CO -группы мала [54]. Условия гидроформилирования благоприятствуют стабилизации дикарбонильного производного [55], которое может образоваться при взаимодействии с CO или за счет декарбонилирования амида или формальдегида [55, 56]. Такое производное характеризуется лабильностью карбонильного лиганда [54, 55].

Торможение гидроформилирования формальдегида избытком фосфонового лиганда [46, 51] подтверждает диссоциативный механизм, анало-

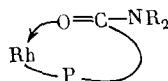
гичный механизму гидроформилирования олефинов. При этом N,N-дialкилзамещенные амида рассматриваются как донорные лиганды. Специфической особенностью таких молекул является наличие резонансных структур:



Имеется большое число данных, свидетельствующих в пользу координационного взаимодействия амида с переходным металлом. В подавляющем большинстве случаев координация осуществляется по атому кислорода карбонильной группы амида [57–58], имеются сведения и о других способах координации [56, 59]. Возможность вращения вокруг связи C—N позволяет объяснить отсутствие активирующего влияния на гидроформилирование формальдегида несимметрично замещенных амидов (например, N-метил-N-фенилформамида, см. табл. 2) стерическими препятствиями для координации [51].

Координационное взаимодействие амида с родием подтверждается результатами работы [45], в которой исследовалась реакция гидроформилирования формальдегида (130°C , давление смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ (1 : 1) 12,9 МПа) в присутствии двух различных Rh-катализаторов — $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (катализатор Спенсера) и $\text{RhCl}(\text{CO})[\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2 \cdot \cdot (\text{CO})\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$. При использовании в качестве растворителя ацетонитрила конверсия формальдегида за 3 ч в присутствии Rh-катализатора с N,N-диметил-3-(дифенилfosфино)пропионамидным лигандом составила 62% при селективности по гликолевому альдегиду 75% (выход метанола — всего 2%), т. е. были достигнуты более высокие показатели, чем в присутствии $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$.

При использовании же в качестве растворителя N,N-дialкиламида различий в катализитическом действии катализатора Спенсера и катализатора с N,N-диметил-3-(дифенилfosфино)пропионамидным лигандом не наблюдается, что указывает на близость катализитических систем. Предполагают [51, 60], что Rh-фосфинамидный катализатор содержит координационную связь Rh-амид:



Хелатный эффект в этом комплексе способствует, по-видимому, снижению концентрации амидных групп в реакционной среде.

Гидроформилирование формальдегида в мягких условиях (80°C , 5,0 МПа) с конверсией, близкой к 100%, и селективностью до 64% оказалось возможным при использовании в качестве предшественников катализатора димерного тиолатного комплекса родия $\text{Rh}_2(\mu\text{-S-}t\text{-Bu})_2 \cdot \cdot (\text{PPh}_3)_2$ (A) с избытком PPh_3 в среде N,N-дialкиламидов [61]. После проведения реакции комплекс выделяется в неизменном виде. Комплекс $\text{Rh}_2(\mu\text{-S-}t\text{-Bu})_2(\text{CO})_4$ (B), не содержащий фосфиновых лигандов, был не активен, как и при гидроформилировании олефинов [62]. Избыток лиганда затрудняет превращение (A) \rightarrow (B), и тем самым предотвращает дезактивацию катализатора. Замена PPh_3 -лигандов на более сильные донорные PMe_3 -лиганды способствует образованию метанола.

В присутствии $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ селективность по гликолевому альдегиду можно увеличить, проводя реакцию гидроформилирования формальдегида в пиридине (селективность 98%, конверсия 83,7%, давление 9,0 МПа, $\text{H}_2 : \text{CO} = 2 : 1$) [48], в то же время как в присутствии комплекса (A) использование этого растворителя не позволило достичь столь же высоких показателей [61]. Применение предшественника катализатора (A) дает наилучшие результаты в среде N,N-дialкиламидов, но при этом реакция протекает в более мягких условиях и с более высокими скоростями, чем при использовании катализатора Спенсера. Показатели гидроформилирования формальдегида, аналогичные полученным с

катализатором Спенсера в ДМФА [51], достигаются в данном случае при давлении 1,5 МПа, а использование гексаметилфосфортриамида позволяет избежать гидрирования в метанол. Поскольку наблюдаемые селективность и активность не совпадают с полученными в присутствии $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ и достигаются в более мягких условиях, а биядерный тиолатный комплекс родия остается неизменным после реакции, предполагают, что катализ осуществляется другой активной частицей неизвестной природы.

Установлено, что при гидроформилировании олефинов в присутствии родиевого комплекса (A) активной является биядерная тиолатная карбонилфосфиновая родиевая частица [62].

Имеется сообщение о селективном гидроформилировании формальдегида в растворе ДМФА при использовании в качестве предшественника катализатора $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, модифицированного PPh_3 и промотированного H_2 [63].

IV. ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ В ПРИСУТСТВИИ ОСНОВНЫХ ПРОМОТОРОВ ИЛИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Другая группа катализитических систем, используемая в реакциях гидроформилирования формальдегида, включает основной промотор, например амины или сильно основные растворители, что позволяет исключить амиды из состава катализитического раствора. В табл. 3 приведены данные, показывающие влияние природы растворителя на выход продуктов гидроформилирования формальдегида [43]. Использование пиридина и его производных существенно увеличивает активность и селективность процесса.

При гидроформилировании в присутствии комплексов родия, промодифицированных органическими основаниями или щелочами [27, 37, 64], активная катализитическая система формируется из комплексов родия нейтрального или катионного типов, как содержащих, так и не содержащих в своем составе хлор, а применение амидных или сильно основных растворителей в этом случае является не обязательным (табл. 4). Так, добавление небольшого количества триэтиламина к системе $\text{RhCl}(\text{CO}) \cdot \cdot (\text{PPh}_3)_2$ в тетраглицине (см. табл. 4) позволило повысить конверсию формальдегида при гидроформилировании практически от нулевого значения до 90% при селективности по гликолевому альдегиду 76%.

При проведении реакции гидроформилирования формальдегида в присутствии $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ установлено, что в состав катализитической системы наряду с $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$, входят также анионные формы $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$ и $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]^-$ [27]. Предполагают, что аминная до-

Таблица 3
Влияние природы растворителя на гидроформилирование формальдегида [43]

Растворитель	Выход, %		
	гликолевый альдегид	этилен-гликоль	метанол
γ-Пиколин	49,4	0,3	0,4
β-Пиколин	43,0	0,3	0,2
Пиридин	42,9	0,4	0,2
4-Пентилпиридин	39,7	0,4	0,4
3,5-Диэтилпиридин	35,1	0,1	0,1
Триэтиламин	9,4	0,0	0,4
Диметилформамид	4,3	0,0	0,1
Диоксан	0,8	0,0	0,1
Диметилсульфоксид	7,4	0,0	0,2
Ацетон	~0	~0	0,1

Примечание. $[\text{CH}_2\text{O}] = 19,1$ ммоль, $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2] = 0,05$ ммоль, температура 70° С, давление смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ (1:1) 5 МПа, продолжительность реакции 3 ч.

Таблица 4

Промотирование родиевых катализаторов $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2 + n\text{PPh}_3$ основаниями [27]

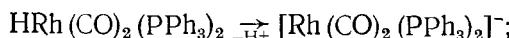
n	Растворитель	Основание	Концентрация основания, моль/л	Продолжительность реакции, мин	Конверсия CH_2O , %	Селективность, %		
						гликолевый альдегид	метанол	продукты уплотнения
0	Тетраглим	—		30	следы			
0	»	NEt_3	$1 \cdot 10^{-2}$	30	84	71	6	
0	»	NEt_3	$2 \cdot 10^{-2}$	30	90	76	6	
8	»	NaOAc	$1,8 \cdot 10^{-2}$	15	94	14	11	
30	N,N-Дибутилформамид	KOH	$5 \cdot 10^{-3}$	60	75	56	20	
30	То же	KOH *	$2,5 \cdot 10^{-2}$	30	62	2	10	
30**	N,N-Диметил-ацетамид	NEt_3	$0,84 \cdot 10^{-2}$	30	43	86	5	9
30**	То же	NEt_3	$1,8 \cdot 10^{-2}$	30	95	71	2	27
30**	»	NEt_3	$45 \cdot 10^{-2}$	15	95	17	6	77

Примечание. Условия проведения реакции $[\text{Rh}] = 5 \cdot 10^{-3}$ М, $[\text{CH}_2\text{O}] = 2$ М, $\text{CO:H}_2 = 1:1$, 17,5 МПа, 110° С.

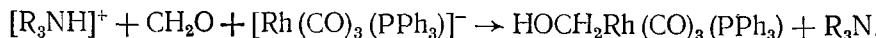
* Реакцию проводят в присутствии эфира 18-краун-6 для улучшения растворения KOH.

** Давление 21,0 МПа.

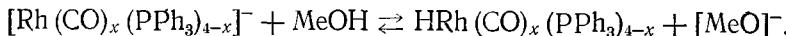
бавка служит бифункциональным промотором катализитической системы. Депротонируя гидрокарбонил родия, она образует анионную частицу, которой приписывается катализитическая активность:



кроме того, амин служит источником протонов, необходимых для образования оксиметильного комплекса:



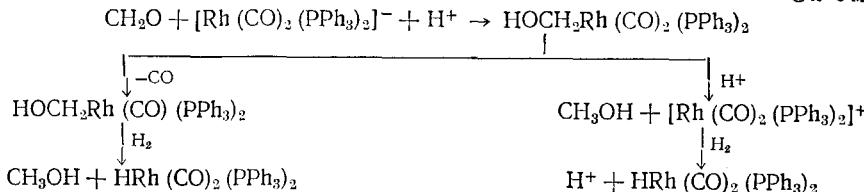
Анионные комплексы родия будучи сильными основаниями при взаимодействии со слабыми кислотами (H_2 , ROH) дают гидриды [65]. Обратимостью этой реакции, можно, по-видимому, объяснить образование анионных комплексов Rh и в отсутствии аминных промоторов:



Специальными опытами была установлена активность $[\text{Rh}(\text{CO})_2 \cdot (\text{PPh}_3)_2]^-$ и инертность $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$ [27]. Однако остается непонятным, на какой стадии проявляется действие PPh_3 .

Согласно имеющимся предположениям, анионные предшественники катализатора, реагируя с формальдегидом, образуют оксиметильный комплекс, который в свою очередь катализирует гидрирование посредством элиминирования метанола после взаимодействия с H_2 или H^+ (схема 1):

Схема 1



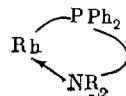
Эксперимент свидетельствует о возможности реализации обоих направлений, так как выход метанола возрастает при избыточном содержании протонного реагента или при увеличении отношения $\text{H}_2 : \text{CO}$ [27].

Действие амида в присутствии катализатора Спенсера аналогично действию аминов. Механизм его действия обусловлен слабыми донорными свойствами этой молекулы [27].

В присутствии как органических, так и неорганических основных промоторов скорость гидроформилирования формальдегида повышается, од-

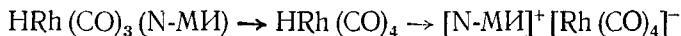
нако одновременно резко ускоряется его конденсация, что ухудшает селективность процесса (см. табл. 4). Среди побочных продуктов помимо метанола идентифицированы триозы, тетрозы, пентозы, гексозы, скорость образования которых возрастает с ростом температуры и основности среды. В таких системах обнаружены кроме того глициральдегид, 1,3-диоксипропанон, эритроза, 1,3-диоксибутанон и др. [66].

В отличие от этого, использование фосфинаминных комплексов родия с лигандами типа $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ [45] в ацетоне снижает содержание побочных продуктов до 9%, что объясняют близким расположением аминогруппы к атому металла-комплексообразователя и хелатным эффектом:



Информация о вкладе реакции конденсации формальдегида при его гидроформилировании в гликолевый альдегид отсутствует. Единственное упоминание об этом имеется в работе [67], где описано гидроформилирование $\text{CH}_2\text{O}^{13}\text{C}$ с использованием полиядерных родиевых комплексов в амидных растворителях в присутствии диметилимидазола или N-метилпирролидона. Результаты анализа положения меток в продуктах позволили заключить, что в этих условиях реакция димеризации формальдегида в гликолевый альдегид не идет.

Постулировано также, что катализически активные моноядерные частицы, участвующие в гидрировании CO до этиленгликоля, имеют анионный характер. В тетраглиме в присутствии предшественника катализатора — $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, промотированного N-метилимидазолом (N-МИ) (последний берут в большом избытке) [68], когда реакция, как полагают, протекает через промежуточное образование формальдегида и его гидроформилирование, катализатором является моноядерный анионный комплекс родия, образующийся при действии на гидрид Rh основания:



Имеются подтверждения того, что гидрирование CO до этиленгликоля, протекающее через гидроформилирование формальдегида катализируется полиядерными комплексами [69]. Анионная природа таких кластеров также определяется, как полагают авторы, действием основных добавок или растворителей.

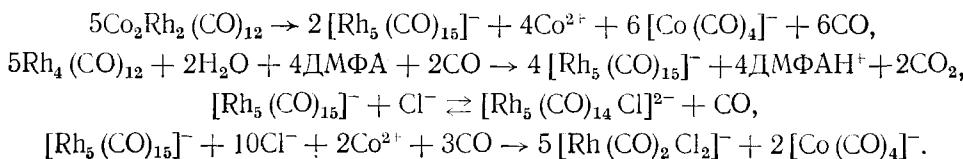
Основываясь на представлении об анионном характере активно действующих в катализе гидроформилирования формальдегида частиц и исходя из того, что функция основных промоторов и полярных растворителей заключается в восстановлении окисленных родиевых предшественников в низковалентные катализически активные анионы, авторы [70] использовали в качестве непосредственных предшественников катализатора анионные комплексы карбонилов родия. Благодаря этому они смогли полностью исключить из состава катализической системы основные промоторы и растворители, обеспечив тем не менее высокую конверсию формальдегида и высокую селективность образования гликолевого альдегида. Катализическая система $[\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]^- - [\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^- - \text{PPh}_3$ (состава 1 : 5 : 10) при 110°C , 12 МПа и соотношении $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ позволяет получить в ацетоне гликолевый альдегид с выходом 87,9%, тогда как выход метанола составляет 9,4%.

Ранее было показано [63], что селективное гидроформилирование возможно при использовании катализической системы $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12} - \text{PPh}_3 - \text{HI}$, в которой ИК-спектроскопически были идентифицированы предполагаемые носители катализической активности $[\text{Rh}_5(\text{CO})_{15-x}]^- \cdot (\text{PPh}_3)_x$ и $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$. Комплекс $[\text{Rh}_5(\text{CO})_{15-x}]^- \cdot (\text{PPh}_3)_x$ в присутствии PPh_3 образует $[\text{Rh}_5(\text{CO})_{15-x}(\text{PPh}_3)_x]^-$ [70]. Сочетание его с $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ приводит к получению системы, аналогичной той, которая генерируется из $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12} - \text{PPh}_3 - \text{HI}$.

Предполагают, что каждая из двух анионных частиц $[\text{Rh}_5(\text{CO})_{15-x} \cdot (\text{PPh}_3)_x]^-$ и $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ участвует в катализическом цикле, ускоряя разные стадии гидроформилирования.

Повышенная активность первого из этих комплексов в реакции гидрирования формальдегида в метаноле дала основание для предположения о его активирующем действии на H_2 и CH_2O . За высокую селективность образования гликолевого альдегида отвечает, по мнению авторов [70], анион $[\text{Rh}(\text{CO}_2)\text{Cl}_2]^-$, которому приписывают повышенную активность в процессе миграционного внедрения оксида углерода с образованием оксиацильного интермедиата [71]. Комбинация таких или подобных им частиц в оптимальном соотношении может обеспечить достаточно высокую скорость гидроформилирования формальдегида при хорошей селективности по гликолевому альдегиду.

Двухкомпонентная Со—Rh-катализитическая гетерометаллическая анионная система описана в работе [72]. Используя в качестве предшественников катализатора смеси $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или смешанный кластер $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$ в среде ДМФА, удалось достичь селективности по гликолевому альдегиду до 65 %. Одновременно наблюдалось образование этиленгликоля. Опыты проводились при 110°C и давлении 10—12 МПа. Было установлено, что в системе генерируются катализически активные частицы как минимум двух типов: одни из них катализируют образование гликолевого альдегида, а другие — его гидрирование, а также гидрирование CH_2O в этиленгликоль и метанол соответственно. Идентифицированная структура карбонильных комплексов до и после реакции свидетельствует о восстановлении кобальтовых и родиевых карбонилов до $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ и $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$ соответственно:



Природа активных в гидроформилировании частиц не установлена; предполагают, что такую роль играет монометаллический родиевый анион $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$.

Не следует, по-видимому, исключать и возможную активность смешанных Со—Rh-карбонилов. Имеется сообщение [73] об образовании из $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ под давлением CO при 80 — 90° в растворах диоксана равновесной смеси Со—Rh-кластеров $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$ и комплексов $\text{CoRh}(\text{CO})_8$, $\text{CoRh}(\text{CO})_7$.

Постепенную дезактивацию Со—Rh-катализитической системы связывают с восстановлением $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ и $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$. Наиболее высокая селективность наблюдается в системе, содержащей соединения Со(II), что приписывают их способности окислять Rh-комpleksы до анионных карбонилов и служить буфером для стабилизации активного Rh, формальная степень окисления которого составляет от +1 до —0,2.

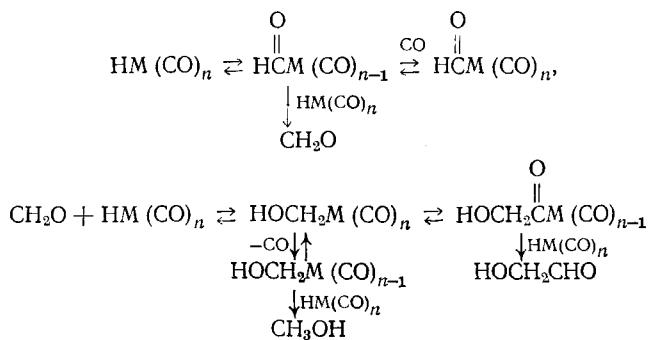
Альтернативное объяснение заключается в кооперативном действии Со- и Rh-комплексов, находящихся в различной степени окисления, аналогично тому, как это происходит при катализитическом гидрировании CO до этиленгликоля в присутствии карбонилов Ru [74, 75].

V. ХИМИЯ КООРДИНИРОВАННОГО ФОРМАЛЬДЕГИДА И МЕХАНИЗМ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ

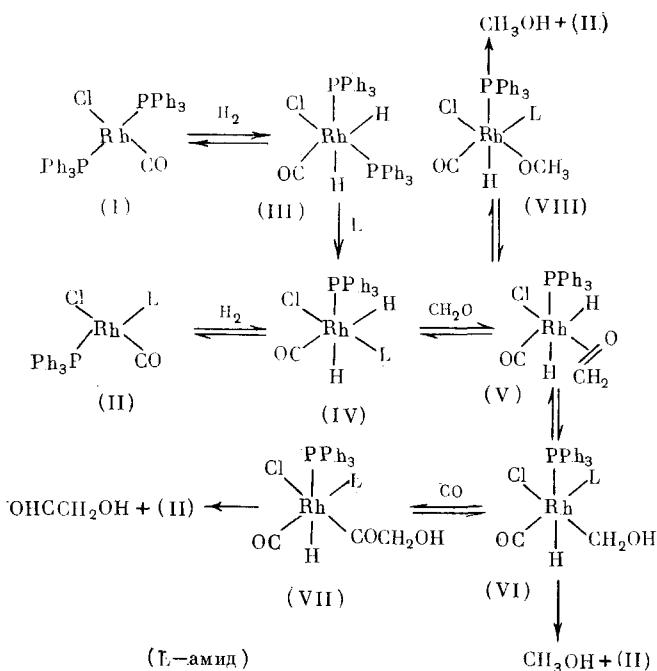
Считается, что механизм гидроформилирования формальдегида в целом аналогичен известному механизму гидроформилирования олефинов, а особенности реакции определяются полярным характером формальдегида. Предполагают, что образование формальдегида является промежуточной стадией гомогенно-катализитического гидрирования CO до метанола, метилформиата, этиленгликоля и других полиспиртов в присутствии

вии комплексов переходных металлов (схема 2); гидроформилирование CH_3O определяет содержание в продуктах этиленгликоля [4, 76].

Схема 2



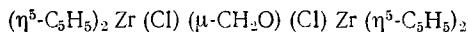
Спенсер [51] предложил схему механизма гидроформилирования формальдегида, в которой предусматривается катализ хлорсодержащим комплексом родия в присутствии N,N-диалкиламида (схема 3):



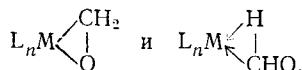
Согласно этой схеме влияние диалкиламида должно сказываться на стадиях образования продуктов (IV)–(VII). Отсутствие ориентирующего действия амида объясняется его вытеснением формальдегидом (превращение (IV) \rightleftharpoons (V)). Очевидно, что эта стадия представляет собой взаимодействие формальдегида с раствором комплекса металла. Такие реакции известны для многих нейтральных или катионных комплексов переходных металлов [77, 78]. Реакции анионных комплексов с CH_2O не описаны, что необходимо иметь ввиду в связи с предполагаемым механизмом их катализитического действия [27, 70].

Комплексы металлов способны также взаимодействовать с суспензией параформа [77], газообразным формальдегидом [52] или водным раствором формалина [53]; при использовании триоксана требуются высокие температуры для его деструкции [24]. В большинстве случаев в очень мягких условиях образуется комплекс с $\eta^2\text{-CH}_2\text{O}$ -лигандом (π -комплекс) или карбонил металла [79, 80]. Установлено, что комплекс с $\eta^2\text{-CH}_2\text{O}$ -лигандом — наиболее вероятный предшественник всех дальнейших превращений координированного формальдегида [77], его образо-

ванию способствует наличие лигандов PR_3 , которые легко замещаются при взаимодействии с CH_2O . В результате обмена лигандов с CH_2O получены стабильные комплексы этого типа. Первый такой комплекс $(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Os}(\text{CH}_2\text{O})$ был описан в 1979 г. [81]. Получены также комплексы $(\text{CO})_2\text{FeL}_2(\text{CH}_2\text{O})$ [80] и $\text{Cp}_2\text{V}(\text{CH}_2\text{O})$ [82], $\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{CH}_2\text{O})$ [83], $\text{Cp}_2\text{Mn}(\text{CH}_2\text{O})$ [84], катионный комплекс $\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_2\text{O})^+$ [85]. Имеются сведения о мостиковой координации $\mu\text{-CH}_2\text{O}$ -лиганда, представляющие интерес в связи с предположением об активности полиядерных и гетерометаллических комплексов типа [76, 86]:



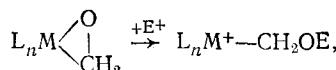
Взаимодействие формальдегида с ML_n может привести к бидентатному связыванию CH_2O двух типов [81, 83, 87, 88]:



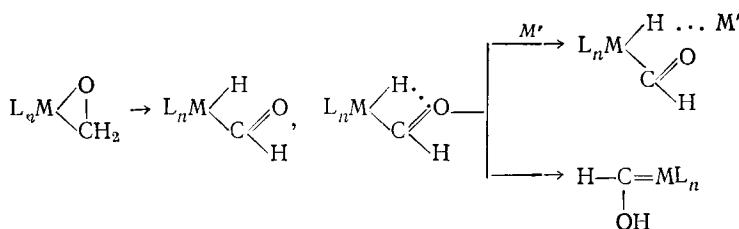
Характерной особенностью является ослабление прочности связи C=O в таких соединениях по сравнению с этой связью в некоординированном формальдегиде, что проявляется в положении частоты валентного колебания ν_{CO} .

Ниже суммированы превращения координированного формальдегида $\eta^2\text{-CH}_2\text{O}$ в составе комплекса переходного металла [77, 89]:

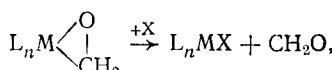
1) атака по атому кислорода координированного формальдегида [80, 82]



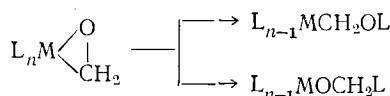
2) окислительное присоединение с образованием формильного производного [81]



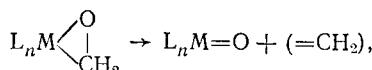
3) вытеснение формальдегида из координационной сферы [82]



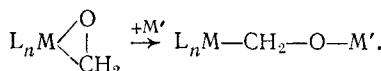
4) внедрение формальдегида по связи M---H [82] или M---C [90]



5) разрыв связи C=O формальдегида с его деоксигенированием [89]



6) с образованием мостиковой формы $\mu\text{-CH}_2\text{O}$ [86, 89]



Направление превращения и его скорость определяются природой металла, лигандным окружением и условиями реакции.

Описаны и некоторые другие, порой неожиданные реакции. Так, при взаимодействии катиона $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-CH}_2\text{O})]^+$ с

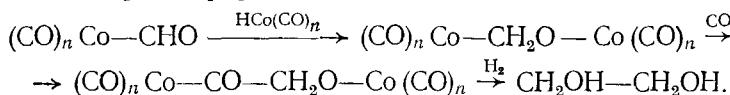
PR_3 ($\text{R} = \text{Ph, Me}$) при 25°C вместо ожидаемого замещения координированного CH_2O на PR_3 наблюдалось образование аддукта



Превращения 1—4 следует, по-видимому, связывать с собственно механизмом гидроформилирования.

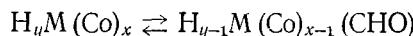
Металл, характеризуемый соответствующей оксофильностью, может окислительно присоединять формальдегид при участии связей $\text{C}=\text{O}$ или $\text{C}-\text{H}$.

Последняя реакция, приводящая к образованию формильного комплекса, представляет интерес в связи с постулируемым в работе [92] механизмом образования этиленгликоля в присутствии растворов карбонилов кобальта при гидрировании CO :



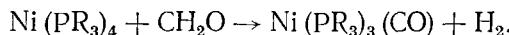
Ключевой является стадия взаимодействия формильного комплекса, образованного из CO и H_2 , с гидрокарбонилом. Кроме того, она может оказаться ключевой стадией формирования активных карбонильных производных металла при карбонилировании металлокомплексов с помощью формальдегида.

Декарбонилирование формальдегида комплексами металлов проходит через стадию окислительного присоединения с образованием формильного комплекса [77, 93], равновесие



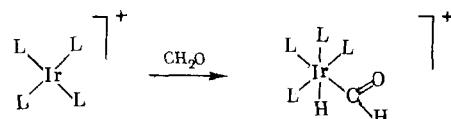
объясняет относительную неустойчивость формильных интермедиатов [93].

Недавно появилось сообщение, что Ni-комpleksы способны быстро декарбонилировать формальдегид по стехиометрической реакции [89]



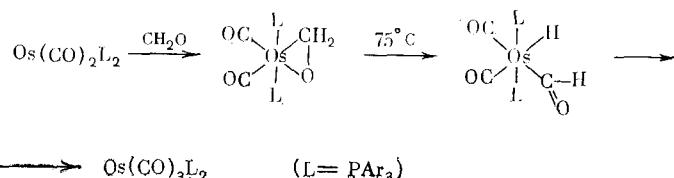
Наличие жесткого объемного лиганда в координационной сфере металла pr_3 (pr_3 -трис-[2(дифенилфосфин)этиламин]) позволяет изменить маршрут превращения формальдегида, а реакция декарбонилирования может стать катализитической [79].

Относительно стабильные формильные комплексы получают при окислительном присоединении формальдегида к плоскоквадратным комплексам $\text{Ir}(\text{I})$ катионного или нейтрального типа [80]:



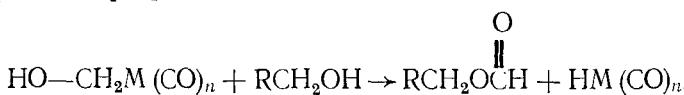
Описано большое число формильных моно- и полиядерных, катионных, нейтральных и анионных комплексов [77, 78, 94]. На примере некоторых из них показано, что фрагмент $\text{M}-\text{CHO}$ является хорошим гидридным донором [91, 95], стабилизация его возможна под влиянием электрофила [96].

Перегруппировку $(\eta^2\text{-CH}_2\text{O})\text{M} \rightarrow \text{HM}-\text{CHO} \rightarrow \text{MCO}$ наблюдали в случае карбонильного комплекса осмия [81]:



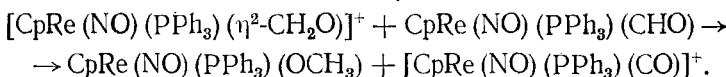
Магистральным направлением превращения координированного формальдегида на маршруте гидроформилирования представляется превращение (4) ($L=H$) с образованием оксиметильного производного, предшественника гликолевого альдегида; метоксильный интермедиат контролирует образование метилформиата, оба они при восстановительном элиминировании дают метанол.

Внедрение формальдегида при гидроформилировании по связи $M-H$ с образованием связей $M-O$ и $M-C$ должно определять соотношение образующихся метилформиата и гликолевого альдегида. Существует, однако, мнение, что наличие соединения со связью $M-O$ не является обязательным условием образования формиата, так как он может получаться по реакции [97]



Примеры описанных в литературе метоксильных комплексов достаточно редки, одним из них является $\text{Cp}_2\text{W}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$ [98].

Образование метоксильного производного из циркониевого карбонильного комплекса наблюдалось при его реакции с водородом, протекающей предположительно через промежуточное гидридоформильное производное $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zr}(\text{H})(\text{OCH}_3)_3$ [99]. Гидридо-донорная способность формильного производного Re^+ позволяла с 52%-ным выходом получить метоксильный комплекс из $(\eta^2\text{-CH}_2\text{O})$ катиона [91]:



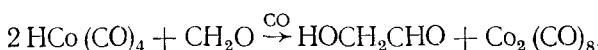
При взаимодействии этого метоксильного комплекса с $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{PF}_6]^-$ в CH_2Cl_2 вновь образуется исходный комплекс.

Внедрение формальдегида по связи $M-H$ в октаэтилпорфириновом гидриде родия приводило к образованию производного [100]: $\text{Rh}-\text{H} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{Rh}-\text{CH}_2-\text{OH}$.

Имеются многочисленные примеры подобных комплексов с различными металлами [77, 78].

По-видимому, в условиях катализитических превращений карбонильной группы в растворах комплексов металлов возможны оба способа внедрения, с образованием как связи $M-C$, так и связи $M-O$.

При использовании $\text{HCo}(\text{CO})_4$ как источника водорода в условиях избытка CO было выполнено стехиометрическое гидроформилирование формальдегида (реакцию проводили при 0°C , давлении 1 атм в CH_2Cl_2) [101]:



Выход на превращенный $\text{HCo}(\text{CO})_4$ составил 60—90 %. Среди продуктов реакции не было метилформиата, что свидетельствует о присоединении формальдегида к гидрокарбонильному комплексу с образованием связи $\text{Co}-\text{C}$.

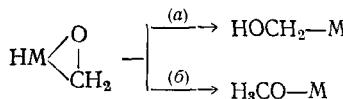
Отмечена возможность непосредственного взаимодействия альдегидов с $\text{HCo}(\text{CO})_4$ за счет координации по кислороду карбонильной группы [97]; таким же образом протекает и превращение альдегидов в спирты. Катализитическое гидроформилирование эпоксидов предполагает образование связи $\text{Co}-\text{C}$, в катализитическом восстановлении CO могут участвовать как связи $\text{Co}-\text{C}$, так и связи $\text{Co}-\text{O}$.

При катализитическом гидроформилировании альдегидов в присутствии карбонилов кобальта, модифицированных PR_3 , наблюдали образование метилформиатов ($\text{Co}-\text{O}$) (выход до 40 %) при полном отсутствии оксиальдегидов ($\text{Co}-\text{C}$) [102]. Оксиальдегиды не образуются и в условиях гидроформилирования олефинов в присутствии кобальтовых или родиевых катализаторов, основным продуктом вторичных превращений альдегидов в оккосинтезе являются алкилформиаты [6, 103].

В этой связи следует заметить, что формальдегид, в отличие от других алифатических альдегидов, способен координироваться по π -типу ($\eta^2\text{-CH}_2\text{O}$). Для остальных альдегидов характерна координация по атому кислорода, а координация π -типа не наблюдается [104].

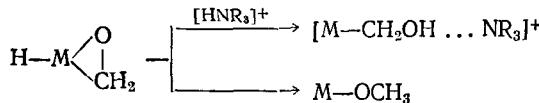
При катализитическом гидроформилировании формальдегида метилформиат образуется в следовых количествах, селективность по целевому продукту (в отсутствие конденсации) определяется не соотношением гликолевый альдегид/метилформиат, а соотношением гликолевый альдегид/метанол. Наблюдавшийся в [72] заметный выход метилформиата объясняется взаимодействием формальдегида с CO и протеканием превращения Канницаро—Тищенко.

По-видимому, идентифицировать предшественник метанола (оксиметильный или метоксильный интермедиат) пока не представляется возможным, однако большинство исследователей склоняется к тому, что путь образования метанола через метоксильное производное маловероятен, т. е. в условиях реакции маршрут (б) не играет существенной роли:

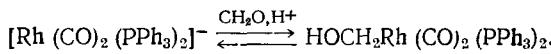


Это может объясняться несколькими причинами. В частности, для некоторых металлов, термодинамическим контролем. Так, показано, что связь Ir—O в комплексах Ir менее прочна, чем связь Ir—C [105].

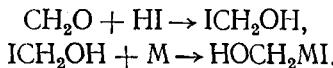
Кроме того, высказывается предположение [27], что подавление маршрута (б) обусловлено применением основных промоторов и полярных сред, промотирующих оксиметильный перенос водорода



а также нуклеофильным характером атаки активных анионных металкарбонильных частиц при их взаимодействии с CH_2O [27]:

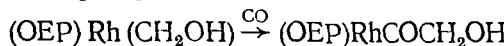


Промотирование родиевых катализаторов кислотами также направляет реакцию в сторону образования связи M—C [3, 63]:



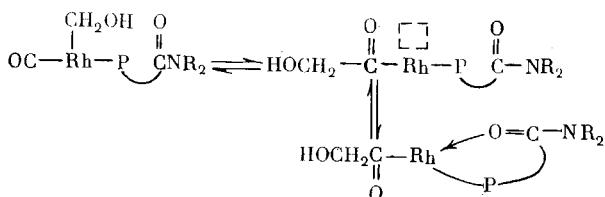
В большинстве случаев нельзя однозначно сказать, каким способом формальдегид превращается в оксиметильный интермедиат: путем внедрения по связи M—H, в результате окислительного присоединения или по бимолекулярному механизму.

Миграционное внедрение CO в оксиметильные карбонильные комплексы приводит к образованию оксиацильного интермедиата (см. схему 3). Эта реакция недавно была осуществлена для октаэтилпорфиринового (OEP) комплекса Rh [106]:



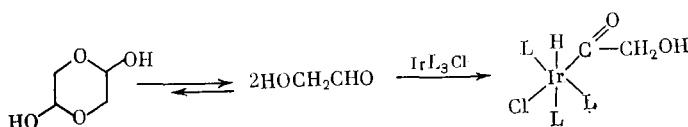
В отличие от алкилкарбонилов, карбонилирование оксиалкильных производных происходит с трудом [107, 108]. Предполагают, что эта реакция ускоряется в присутствии донорных растворителей, в частности амида, и при наличии основных лигандов. Это предположение опирается на аналогию с миграционным внедрением CO в алкильные комплексы металлов с образованием ацильных производных, которое промотируется катионами щелочных металлов, амидными растворителями, основными промоторами и лигандами [4, 76, 109]. Например, в реакции образования ацильных комплексов Mn из алкильных наблюдали существенное увеличение скорости при замене растворителя — мезитилена — на ДМФ

[76]. Отношение $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} : \text{CH}_3\text{OH}$ в продуктах должно определяться соотношением скоростей внедрения CO и восстановительного элиминирования CH_3OH из общего для этих соединений оксиметильного интермедиата. Считается, что скорость миграционного внедрения с образованием оксиацильного комплекса может намного превышать скорость необратимой стадии восстановительного элиминирования метанола только в сильно донорных растворителях [76]; поэтому предполагается участие донорного лиганда в превращениях (IV) — (VII) (см. схему 3). Особенностью фосфинамидного лиганда является, по мнению авторов [45], ускорение превращения VI \rightarrow VII вследствие нуклеофильной атаки координационно-ненасыщенного металлоорганического центра:



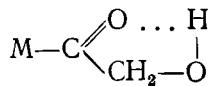
Если оксиметильные комплексы известны относительно хорошо, то оксиацильные изучены значительно меньше.

Помимо октаэтилпорфиринового родиевого комплекса [106], описан оксиацильный комплекс железа $\text{Fe}(\text{COCH}_2\text{OH})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ [110]. Имеются сведения о стабилизации оксиацильных комплексов хелатными лигандами [111]. Недавно впервые были охарактеризованы оксиацильные гидридные комплексы Ir и Rh . Их получали по реакции окислительного присоединения гликолевого альдегида к полоскоквадратным комплексам $\text{Ir}(\text{I})$ и $\text{Rh}(\text{I})$ [105]:



Оксиацильный комплекс родия образуется с 92%-ным выходом из димера гликолевого альдегида (2,5-диокси-1,4-диоксана) при 25°C ; он стабилен в твердом состоянии и медленно разлагается в растворе.

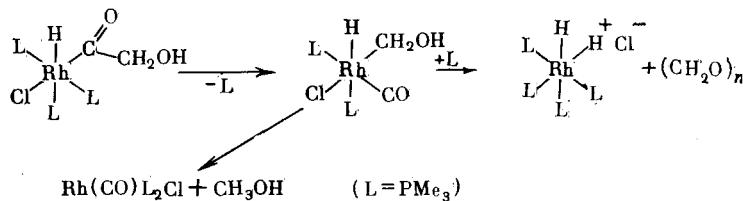
Важной структурной особенностью таких комплексов оказалось наличие внутримолекулярной водородной связи $\text{C}=\text{O}\dots\text{H}-\text{O}$, что приводит к образованию пятичлененного кольца [105]:



Это было показано ИК-спектроскопически, по отсутствию зависимости ν_{OH} от концентрации комплекса в C_6D_6 .

Поскольку комплексы $\text{M}-\text{CH}_2\text{OH}$ более склонны к миграционному внедрению CO , чем их аналоги $\text{M}-\text{CH}_2\text{OR}$, предполагают, что наличие внутримолекулярной водородной связи является общим явлением для α -оксиацильных комплексов.

Реакции, обнаруженные при изучении термического разложения оксиацильного комплекса родия [105], могут служить моделями превращений (V) \rightarrow (IV), (VI) \rightarrow $\text{CH}_3\text{OH} +$ (II), (VII) \rightarrow (VI) (см. схему 3). Было установлено, что оксиацильный комплекс родия при нагревании претерпевает реакцию, обратную миграционному внедрению CO с образованием $\text{Rh}(\text{CO})\text{L}_2\text{Cl}$ и CH_3OH из промежуточного оксиметильного производного. В результате β -элиминирования образуются формальдегид и гидрид, причем эта реакция является доминирующей:



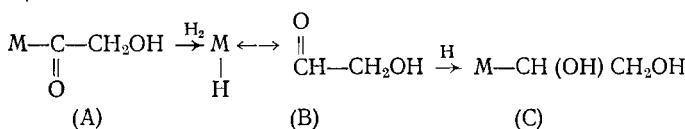
Кроме того, наблюдалось элиминирование гликолевого альдегида.

Тот факт, что введение донорного лиганда (PMe_3) тормозит разложение оксиацильного комплекса, можно связать, по-видимому, с его активирующим действием в гидроформилировании.

Протекание обратимой реакции образования оксиацильного комплекса через окислительное присоединение гликолевого альдегида согласуется с предположением Спенсера о равновесии превращения (VII) \rightleftharpoons (II) (на схеме не показано), которым он объясняет торможение гидроформилирования избытком гликолевого альдегида. Вероятной причиной этого может быть блокирование координационных центров бидентатным лигандом HOCH_2CHO [4]. Обратимость этой стадии отличает рассматриваемый механизм от механизма гидроформилирования олефинов, при котором, как доказано, происходит необратимое восстановительное элиминирование альдегида.

Альтернативный механизм элиминирования гликолевого альдегида из оксиацильного комплекса может включать межмолекулярное восстановительное элиминирование с участием гидрокарбонильных комплексов. Аналогичный механизм известен для гидроформилирования олефинов [4, 112, 113].

Превращения



являются ключевыми при образовании этиленгликоля [114]. Интермедиат (С) может служить источником этиленгликоля или вступать в ре-

Частоты валентных колебаний в формальдегидных комплексах переходных металлов

Комплекс	$\nu, \text{ см}^{-1}$	Ссылка	
$\nu_{\text{CO}} (\eta^2\text{-CH}_2\text{O})$			
CH ₂ O	1746	[24]	
Os (PPh ₃) ₂ (CO) ₂ ($\eta^2\text{-CH}_2\text{O}$)	1017	[81]	
Cp ₂ V ($\eta^2\text{-CH}_2\text{O}$)	1160	[89]	
[(CH ₃ O) ₃ P] ₂ (CO) ₂ Fe ($\eta^2\text{-CH}_2\text{O}$)	1220	[80]	
[CpZrCl] ₂ ($\eta^2\text{-CH}_2\text{O}$)	1015	[86]	
$\nu_{\text{CO}} (\text{CHO})$			
(np ₃)Ni (CHO)	1615	[79]	
OsH (CO) ₂ (PPh ₃) (CHO)	1601	[81]	
[Rh ₁₇ (CO) _{32-n} S ₂ (CHO)] ⁽³⁺ⁿ⁾⁻	1585—1600	[94]	
$\nu_{\text{CO}} (\mu\text{-PPh}_2)_2 \text{Os} (\text{CO})_2 (\text{CHO})$	1545	[115]	
Co ₂ Fe ₂ (CO) ₁₀ (PPh ₃) ₂ (CHO)	1570	[116]	
$\nu_{\text{OH}} (\text{CH}_2\text{OH})$			
OsCl (CO) ₂ (PPh ₃) ₂ (CH ₂ OH)	3540	[81]	
ν_{CO}	$\nu_{\text{OH}} (\text{COCH}_2\text{OH})$		
HRhCl (PMe ₃) ₃ (COCH ₂ OH)	1630	3395	[105]
Rh (OEP) (COCH ₂ OH)	1697	3424	[106]

акцию роста цепи под действием CO. Восстановление (B) может приводить к образованию этиленгликоля через интермедиат (C) или через O-связанный алcoxидный комплекс. Последний в реакции наращивания цепи не участвует.

Цепь превращений (A)→(B)→(C) была исследована на примере метоксиацетильного комплекса железа $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ [114].

Как указывалось выше, селективное гидрирование гликолового альдегида в этиленгликоль в условиях гомогенно-катализитической реакции было осуществлено в растворе $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ [50].

Промежуточные комплексы переходных металлов, которые, как предполагают, образуются при гидроформилировании формальдегида, можно различить по их спектральным характеристикам (табл. 5).

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реакция гидроформилирования формальдегида представляет интерес не только как способ синтеза гликолового альдегида и этиленгликоля, но и как предполагаемая промежуточная стадия гомогенно-катализитического гидрирования CO до метилформиата, этиленгликоля и других полиспиртов. Образование этиленгликоля из CO и H_2 требует жестких условий, вероятно, из-за термодинамических затруднений на стадии образования формальдегида. Отсутствие такой энергетически затрудненной стадии в случае получения этиленгликоля гидроформилированием формальдегида позволяет проводить реакцию в мягких условиях: 8–10 МПа при использовании моноядерных предшественников родиевого катализатора и 1,5 МПа в присутствии биядерного комплекса родия.

Гидроформилирование формальдегида отличается от аналогичной реакции гидроформилирования олефинов множеством признаков, обусловленных особенностями строения молекулы субстрата и способностью формальдегида по-разному координироваться с комплексом переходного металла. Постулированный по аналогии с гидроформилированием олефинов механизм гидроформилирования формальдегида учитывает не все экспериментально обнаруженные особенности данной реакции и требует определенных уточнений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chaumette P., Hugues F.//Rev. Inst. franç. Petrole. 1985. V. 40 № 1. P. 91.
2. Акулил А., Альдер Дж. С., Фримен Д. Н., Вурхов Р. Дж. X//Нефть, газ, нефтехимия за рубежом. 1983. № 3. С. 68.
3. Шелдон Р. А. Химические продукты на основе синтез-газа. М.: Химия, 1987. 248 с.
4. Женричи-Оливэ Г., Оливэ С. Химия катализитического гидрирования CO. М.: Мир, 1987. 245 с.
5. Кайм М. Катализ в C_1 -химии. Л.: Химия, 1987. 296 с.
6. Falbe Y.//New synthesis with carbon monoxide. В.; N. Y.: Spring. Verl., 1980. 465 р.
7. Кацельсон М. Г., Рыбаков В. А., Хохлова М. В. Окись углерода и водород вместо этилена в нефтехимических синтезах. М.: ЦНИИТэнефтехим, 1986. 48 с.
8. Kollar J.//Chem. Technol. 1984. P. 504.
9. Anderson E. V.//Chem. and Eng. News. 1984. V. 62, N 29. P. 9.
10. Izaawa H.//Chem. Econ. and Eng. Rev. 1980. V. 12, N 3. P. 17.
11. Ермолова Э. М., Аврех Г. Л., Ноффе А. Э.//Хим. пром-сть. 1982. № 7. С. 432.
12. Мусеев И. И.//Журн. Вескоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1982. Т. 27. С. 309.
13. Мусеев И. И.//Хим. пром-сть. 1985. № 4. С. 230.
14. Tkatchenko I.//Inf. Chim. 1984. N 249. P. 115.
15. Gautier-Lafaye J., Perron R. Methanol et carbonylation. Paris: Rhône-Poulenc, 1986. 248 р.
16. Weiss A., Trigerman S., Dunnells G. et al.//Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop. 1979. V. 18. P. 552.
17. Aracawa H.//Shokubai (Catalyst). 1983. V. 25. P. 392.
18. Пат. 57-81422 Япония//С. А. 1983. V. 97. P. 38492.
19. Пат. 58-81423 Япония//С. А. 1983. V. 97. P. 38493.
20. Пат. 53-73506 Япония//С. А. 1980. V. 88. P. 190077.
21. Пат. 2625072 ФРГ//С. А. 1981. V. 88. С. 89114.

22. Пат. 57-118527 Япония//С. А. 1982. В. 97. Р. 215530.
23. Пат. 4405821 США//С. А. 1983. В. 99. Р. 194433.
24. *Огородников С. К.* Формальдегид. Л.: Химия, 1984. 279 с.
25. *Suzuki F.* //Nippon Kagaku Kaishi. 1982. N 8. Р. 1357.
26. Пат. 3920753 США//С. А. 1975. В. 82. Р. 124761.
27. *Chan A. S. C., Carroll W. E., Willis D. E.* //J. Mol. Catal. 1983. V. 19. Р. 377.
28. Пат. 0096905 Европа//С. А. 1987. В. 100. Р. 191374.
29. Пат. 0061791 Европа//С. А. 1983. В. 98. Р. 34242.
30. Пат. 57-130940 Япония//С. А. 1982. В. 97. Р. 215527.
31. *Wada K., Onoda F.* //J. Synth. Org. Chem. 1983. V. 41. Р. 515.
32. Пат. 4358411 США//С. А. 1982. В. 94. Р. 120902.
33. Пат. 57-165337 Япония//С. А. 1983. В. 98. Р. 34242.
34. Пат. 58-88333 Япония//С. А. 1983. В. 98. Р. 429.
35. Пат. 0072051 Европа//С. А. 1983. В. 99. Р. 5209.
36. Пат. 4405821 США//С. А. 1983. В. 99. Р. 194433.
37. Пат. 4405814 США//С. А. 1985. В. 100. Р. 5855.
38. Пат. 76-128903 Япония//С. А. 1980. В. 92. 65481.
39. Пат. 4200765 США//С. А. 1981. В. 88. 190089.
40. *Nawata L., Migazeki H.* //J. Synth. Org. Chem. 1983. V. 41. Р. 545.
41. *Garrow P. E.* //Chem. Techn. 1985. V. 15. Р. 123.
42. *Sakakura T., Kobayashi T. A., Hayashi T. et al.* //J. Organomet. Chem. 1984. V. 427. Р. 171.
43. *Moser W. R., Papile C. J., Weininger S. J.* //J. Mol. Catal. 1987. V. 41. Р. 293.
44. Пат. 4496781 США//С. А. 1987. В. 102. Р. 203599.
45. *Jacobson S. E.* //J. Mol. Catal. 1987. V. 41. Р. 163.
46. Пат. 0002908 Европа//С. А. 1982. В. 92. Р. 6064.
47. Пат. 2085426 Великобритания//С. А. 1982. В. 94. Р. 120867.
48. *Okano T., Marino M., Konishi H.* //Chem. Lett. 1985. N 12. Р. 1793.
49. Пат. 2363538 Франция//С. А. 1981. В. 93. 113951.
50. *Watanabe E., Hara J., Wada K. et al.* //Chem. Lett. 1986. N 2. Р. 285.
51. *Spencer A. J.* //J. Organomet. Chem. 1980. V. 194. Р. 113.
52. *Suzuki F.* //Bull. Chem. Soc. Jap. 1982. V. 55. N 2. Р. 169.
53. *Evans D., Osborn J. A., Wilkoson G. J.* //J. Chem. Soc. A. 1968. Р. 3133.
54. *Sanger A. B.* //Can. J. Chem. 1985. V. 63. Р. 571.
55. *Варшавский Ю. С., Черкасова Т. Г., Киселева Н. В. и др.* //Журн. неорг. химии. 1986. Т. 30. С. 152.
56. *Варшавский Ю. С.* //Комплексы металлов платиновой группы в синтезе и катализе. Черноголовка, 1983. С. 52.
57. *Mawby R. Y., Bassolo F., Pearson R. G.* //J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 44. Р. 1881.
58. *Рошупкина О. С., Булатов А. В., Самоваров Я. Х. и др.* //Координат. химия. 1987. Т. 13. С. 321.
59. *Parmeter J. E., Schwalke U., Weinber W. H.* //J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. Р. 5083.
60. *Abley P., Mcquillin F. J.* //J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1969. Р. 477.
61. *Claver C., Fis J., Kalk P.* //C. Mol. Chem. 1987. V. 2. Р. 25.
62. *Dedieu A., Escaffre P., France J. M. et al.* //Nouv. J. Chim. 1986. V. 10. Р. 631.
63. *Marchionna M., Longoni G.* //Gazz. chim. ital. 1986. V. 116. Р. 453.
64. Пат. 4477685 США//С. А. 1982. В. 96. Р. 13553.
65. *Chan A. S. C., Shieh H. S., Hill J. P.* //J. Organomet. Chem. 1985. V. 279. Р. 171.
66. Пат. 4238418 США//С. А. 1982. В. 94. Р. 120867.
67. *Ohgomori Y., Mori S., Yoshida S. Y., Watanabe Y.* //J. Mol. Catal. 1987. V. 40. Р. 223.
68. *Kiso Y., Tanaka M., Hayashi T. et al.* //J. Organomet. Chem. 1987. V. 322. Р. C32.
69. *Olah G. A., Ohannesian L., Arvanghi M.* //Chem. Rev. 1987. V. 87. Р. 671.
70. *Marchionna M., Longoni G.* //Organometallics. 1987. V. 6. Р. 606.
71. *Vaugh G. D., Gladysz J. A.* //J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. Р. 1473.
72. *Marchionna M., Longoni G.* //J. Mol. Catal. 1986. V. 35. Р. 107.
73. *Ojima J.* //Ibid. 1986. V. 37. Р. 25.
74. *Dombeck B. D.* //Adv. Catal. 1983. V. 32. Р. 325.
75. *Dombeck B. D.* //Organometallics. 1985. V. 4. Р. 1707.
76. *Costa L. C.* //Catal. Rev. 1983. V. 25. Р. 325.
77. *Thorn D. L.* //J. Mol. Catal. 1982. V. 17. Р. 279.
78. *Gladysz J. A.* //Adv. Organomet. Chem. 1982. V. 20. N 1. Р. 1.
79. *Bianchini C., Meli A.* //Organometallics. 1985. V. 4. Р. 1537.
80. *Berke H., Bankhardt W., Huttner G. et al.* //Chem. Ber. 1981. B. 114. S. 2754.
81. *Brown K. L., Clark G. R., Headford C. E. L. et al.* //J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. Р. 503.
82. *Gambarotta S., Floriani C., Chiesi-Villa A. et al.* //Ibid. 1982. V. 104. Р. 2019.
83. *Berke H., Birk R., Huttner G. et al.* //Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem. Org. Chem. 1984. B. 39B. S. 1380.
84. *Gambarotta S., Floriani C., Chiesi-Villa A. et al.* //J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. Р. 2985.
85. *Bahrow W. E., Georgiou S., Fernandez J. et al.* //Ibid. 1983. V. 105. Р. 1056.
86. *Gambarotta S., Floriani C., Chiesi-Villa A. et al.* //Ibid. 1983. V. 105. Р. 1690.
87. *Barger P. T., Bercaw J. T.* //Organometallics. 1984. V. 3. Р. 278.
88. *Thorn D. L.* //Ibid. 1982. V. 1. Р. 197.
89. *Gambarotta S., Floriani C., Chiesi-Villa A. et al.* //Ibid. 1986. V. 5. Р. 2425.

90. *Leoni P., Pasquali M.*//J. Organomet. Chem. 1983. V. 255. P. C1.
91. *Buhro W. E., Georgiou S., Fernandez J. M. et al.*//Organometallics. 1986. V. 5. P. 956.
92. *Keim W., Berger M., Eisenbeis A. et al.*//J. Mol. Catal. 1981. V. 13. P. 19.
93. *Кукушкин Ю. Н.*//Координац. химия. 1986. Т. 12. С. 147.
94. *Schoenung R. C., Vidal J. L., Faito R. A.*//J. Mol. Catal. 1981. V. 13. P. 83.
95. *Tam W., Lin G. I., Wong W. K. et al.*//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 14.
96. *Feveriks V. L. C., De Jong Versloot P. C., Kortbeek A. G. T. et al.*//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. P. 253.
97. *Джеймс Б. Р.* Гомогенное гидрирование. М.: Мир, 1976. 570 с.
98. *Farrugia L., Green M. L. H.*//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975. P. 416.
99. *Wolczanski P. T., Bercaw J. E.*//Acc. Chem. Res. 1980. V. 13. P. 121.
100. *Wayland B. B., Woods B. A., Minda V. M.*//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. P. 634.
101. *Roth J. A., Orchin M.*//J. Organomet. Chem. 1979. V. 172. P. C27.
102. *Wood C. D., Garrow P. E.*//Organometallics. 1984. V. 3. P. 170.
103. *Ганкин В. Ю., Гуревич Г. С.* Технология оккосинтеза. Л.: Химия, 1981. 262 с.
104. *In Bum Kim, Chong Shik Chin*//Polyhedron. 1984. V. 3. P. 1151.
105. *Milstein D., Fultz W. C., Calabrese J. C.*//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 1336.
106. *Van Voorhees S. L., Wayland B. B.*//Organometallics. 1985. V. 4. P. 1887.
107. *Nelson G. O.*//Ibid. 1983. V. 2. P. 1474.
108. *Lin Y. C., Milstein D., Wreford S. S.*//Ibid. 1983. V. 2. P. 1461.
109. *Mawby R. J., Bassolo F., Pearson R. G.*//J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 3994.
110. *Berke H., Huttner G.*//J. Organomet. Chem. 1981. V. 219. P. 353.
111. *Vaughn G. D., Gladysz J. A.*//Organometallics. 1984. V. 3. P. 1596.
112. *Хенриди-Оливэ Г., Оливэ С.* Координация и катализ. М.: Мир, 1980. 421 с.
113. *Mirbach M. E.*//J. Organomet. Chem. 1984. V. 265. P. 205.
114. *Crauford E. J., Bodnar T. W., Cutler A. R.*//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 6202.
115. *Rosenberg S., Lockledge S. P., Geoffroy G. L.*//Organometallics. 1986. V. 5. P. 2517.
116. *Richmond M. G., Kochi J. K.*//J. Organomet. Chem. 1987. V. 323. P. 219.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР, Москва