

На правах рукописи

КРЕМЛЕВА ЕКАТЕРИНА ВЛАДИМИРОВНА

**ГИДРИРОВАНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ДО
МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ НА РОДИЕВЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ**

02.00.13 - Нефтехимия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва – 2006

Работа выполнена в ордена Трудового Красного Знамени Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук.

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор

Сливинский Евгений Викторович

кандидат химических наук,

старший научный сотрудник

Колесниченко Наталия Васильевна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Цодиков Марк Вениаминович

доктор химических наук, профессор

Локтев Алексей Сергеевич

Ведущая организация:

Московский государственный

университет им. М. В. Ломоносова

Защита состоится 1 июня 2006 в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 002.234.01 в Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29, конференц-зал.

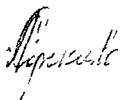
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук.

Автореферат разослан 2 апреля 2006 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат химических наук



Сорокина Е. Ю.

2006А
9748

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: Большой интерес к гидрированию диоксида углерода в органическом синтезе в значительной мере связан с тем, что он является дешевым, удобным в транспортировке и безопасным источником углерода.

На сегодняшний день в химической промышленности используется весьма ограниченное число процессов с участием диоксида углерода. В то же время, восстановление диоксида углерода водородом позволяет получать многие важные химические продукты, такие как муравьиная кислота, метанол, формальдегид и углеводороды. Гидрирование CO_2 в муравьиную кислоту, является наиболее привлекательным способом фиксации CO_2 в связи с тем, что для образования муравьиной кислоты требуется только один моль водорода и реакция протекает без образования побочных продуктов.

Существуют два основных подхода к осуществлению этой реакции. Муравьиную кислоту получают в весьма жестких условиях, при использовании в качестве растворителя суперкритического диоксида углерода в присутствии рутениевых комплексов, и в мягких условиях при комнатной температуре и невысоком давлении в присутствии комплексов родия, модифицированных бидентатными фосфиновыми лигандами. Именно последнее направление исследований представляется наиболее перспективным с точки зрения утилизации диоксида углерода, а разработка высокоэффективных катализаторов гидрирования CO_2 , обеспечивающих проведение процесса в мягких условиях приобретает особую актуальность.

Цель работы: Настоящая работа посвящена созданию эффективных родиевых каталитических систем, выяснению особенностей механизма гидрирования CO_2 на основе комплексного

анализа интермедиатов и поиск способов стабилизации родиевых катализаторов.

Научная новизна работы: Впервые показано, что каталитическая система на основе комплекса Уилкинсона с избытком трифенилфосфина позволяет вести гидрирование CO_2 до муравьиной кислоты с высоким выходом.

Установлены и детально исследованы причины дезактивации комплекса Уилкинсона. Найдены пути повышения стабильности каталитической системы путем введения KNO_3 и KCl . Впервые обнаружено, что в этих условиях образуются метанол и метилформиат. Установлено, что каталитически активные центры в образовании муравьиной кислоты и метанола имеют различную природу.

Впервые показана высокая активность каталитической системы на основе хлорида родия и олигофосфонитов, которые проявляют одновременно свойства как фосфитных, так и фосфиновых лигандов.

Практическая значимость работы: Разработана принципиально новая каталитическая система на основе RhCl_3 и олигофосфонитов, позволяющая получать муравьиную кислоту с высоким выходом. Найдена каталитическая система, позволяющая получать метанол с достаточным выходом в мягких условиях.

Результаты, полученные в данной работе, могут быть использованы в крупнотоннажных производствах, где CO_2 образуется в качестве побочного продукта.

Апробация работы: результаты были доложены на Школе-конференции молодых ученых (Звенигород, 2004), II Всероссийской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Уфа, 2005), II Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2006).

Публикации: по материалам диссертации опубликованы 3 печатные статьи, тезисы 3-х докладов.

Объем и структура работы: диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы (132 наименования), и приложения. Диссертация изложена на 116 страницах, содержит 16 таблиц и 24 рисунка.

Методика эксперимента: В качестве предшественника катализатора использовали комплекс Уилкинсона $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{a} \text{a} \text{c} \text{Rh}(\text{CO})_2$. Фосфорорганическими лигандами выступали фосфины, фосфиты и фосфониты различного строения. Формирование каталитической системы осуществляли непосредственно в автоклаве воздействием H_2 , CO_2 или Ag на предшественник каталитической системы, растворенный в смеси растворителя и триэтиламина, под давлением (до 70 атм) и при температуре (20—40°C).

Гидрирование CO_2 проводили на установке высокого давления, в автоклаве из нержавеющей стали, оборудованном электромагнитной мешалкой, обогревом, и пробоотборником и системой КИПа. За ходом реакции следили по падению давления смеси $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ в калиброванной емкости, соединенной с автоклавом. Эффективность работы катализатора оценивали по двум показателям: по достигнутой концентрации продукта, и по числу оборотов катализатора (TON), равному отношению количества молей образовавшегося продукта к одному моллю используемого катализатора.

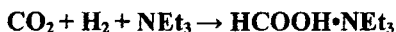
Состав образующихся продуктов определяли методом ГЖХ, муравьиную кислоту регистрировали методом ^1H ЯМР, в качестве внутреннего стандарта использовали диметилформамид.

Идентификацию фосфорсодержащих родиевых комплексов проводили методами ^{31}P ЯМР (в качестве внутреннего стандарта использовали трифенилфосфат), и ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием “in situ” под давлением 60 атм (ИК-кювета-автоклав).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Гидрирование CO_2 до муравьиной кислоты в присутствии родиевых фосфинсодержащих комплексов

Протекание реакции при нормальных условиях затруднено по термодинамическим причинам, но может реализовываться с высоким выходом в присутствии оснований, связывающих кислоту. Было найдено, что восстановление CO_2 реализуется с высоким выходом в присутствии триэтиламина:



Ранее в лаборатории каталитического синтеза на основе оксидов углерода и углеводородов ИНХС РАН было показано, что комплекс Уилкинсона в присутствии избытка трифенилфосфина позволяет вести гидрирование диоксида углерода до муравьиной кислоты при комнатной температуре.

Первоначально было исследование влияние режимных параметров проведения процесса на выход муравьиной кислоты.

Влияние режимных параметров на каталитические свойства комплекса Уилкинсона

Предварительные результаты по исследованию влияния растворителя на каталитические свойства комплекса Уилкинсона

показали, что ДМСО является лучшим растворителем для гидрирования CO_2 ($\text{TON}=960$). Выход муравьиной кислоты сильно зависит от температуры гидрирования. При повышении температуры от 19 до 25°C он возрастает с 700 до 960 TON соответственно, но при дальнейшем увеличении температуры (до 40°C) снижается.

В результате проведенного исследования было установлено, что наибольший выход муравьиной кислоты образуется при проведении реакции при парциальном давлении CO_2 30—40 атм и H_2 20 атм.

Концентрация родия в реакционной среде также оказывает значительное влияние на ход реакции. Повышение концентрации родия с $1 \cdot 10^{-4}$ г-ат/л до $1 \cdot 10^{-3}$ г-ат/л резко увеличивает выход муравьиной кислоты с 260 до 960 TON. При дальнейшем увеличении концентрации родия до $1 \cdot 10^{-2}$ г-ат/л выход муравьиной кислоты снижается.

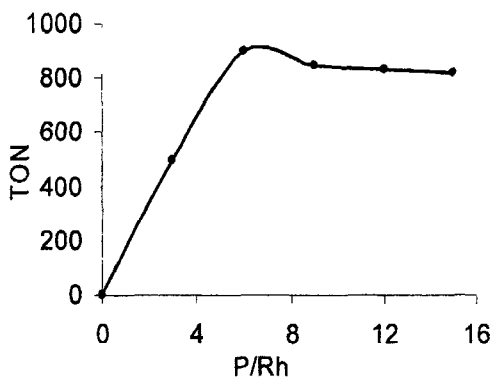


Рис. 1. Зависимость числа оборотов катализатора (TON) от мольного отношения P/Rh
 $[\text{Rh}] = 1 \cdot 10^{-3}$ г-ат/л
 $p_{\text{CO}_2}=40$ атм, $p_{\text{H}_2}=20$ атм,
 $[\text{Net}_3]=1,45$ моль/л,
 ДМСО, 20 $^\circ\text{C}$.

Мольное отношение P/Rh также оказывает существенное влияние на выход муравьиной кислоты. При изменении P/Rh до 6 (рис. 1) концентрация муравьиной кислоты резко повышается. Дальнейшее увеличение этого отношения несколько снижает выход муравьиной кислоты.

Таким образом, наибольший выход муравьиной кислоты был получен в среде ДМСО при температуре 25°C, давлении $P_{\text{CO}_2}=30\text{--}40$ атм и $P_{\text{H}_2}=20$ атм, концентрации родия $[\text{Rh}]=1\cdot 10^{-3}$ г-ат/л и отношении $\text{P/Rh}=6$ ($\text{TON}=960$). Однако максимального выхода муравьиной кислоты ($\text{TON}=1450$), который зависит от количества введенного в реакционный раствор NEt_3 , достичь не удалось. Было установлено, что это происходит вследствие дезактивации комплекса Уилкинсона с образованием металлического родия и неактивного в катализе комплекса $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{OPPh}_3)_4$.

Закономерности гидрирования CO_2 в присутствии комплекса Уилкинсона

С целью выяснения природы каталитически активного центра, а также факторов, влияющих на его стабильность, было проведено исследование влияния среды формирования каталитически активного центра на протекание реакции гидрирования CO_2 в присутствии комплекса Уилкинсона и гидридного комплекса $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$ (табл. 1).

Как видно из табл.1, на каталитические свойства $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ газовая среда формирования каталитически активных центров оказывает существенное влияние. При формировании катализатора в атмосфере аргона или CO_2 образование муравьиной кислоты идет с индукционным периодом (табл.1, оп.1,2). В случае, когда каталитическая система готовится в атмосфере водорода, реакция протекает без индукционного периода и гидрирование проходит с более высоким выходом. При использовании в качестве предшественника катализатора гидридного комплекса $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$ образование муравьиной кислоты, независимо от газовой среды формирования катализатора (табл.1, оп.4-6), идет без индукционного периода.

Таблица 1. Гидрирование CO_2 в муравьиную кислоту в присутствии $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ и $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$. $\text{P/Rh}=6$.

Опыт	Предшественник катализатора	Газовая среда	Период индукции, ч	$[\text{HCOOH}]$, моль/л
1	$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$	Ar	1.0	0.870
2	"	CO_2	1.5	0.550
3	"	H_2	0	0.960
4	$\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$	Ar	0	0.470
5	"	CO_2	0	0.475
6	"	H_2	0	0.470

Таким образом, можно заключить, что каталитически активный центр имеет гидридную природу. В случае комплекса Уилкинсона гидридный центр образуется в атмосфере водорода после удаления хлора из координационной сферы родия в виде HCl .

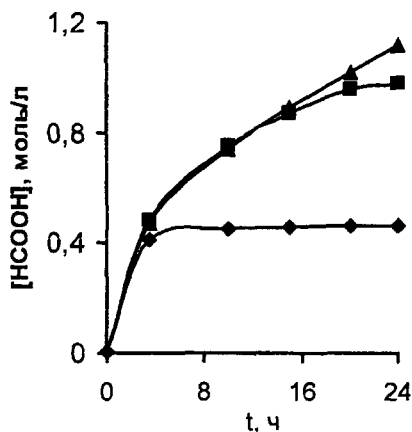


Рис.2. Гидрирование CO_2 до муравьиной кислоты в присутствии:
 1- $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$
 2- $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$
 3- $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4 + \text{HCl}$
 ($\text{HCl/Rh}=2$ моль/г-ат)

Следует отметить тот факт, что в случае гидридного комплекса выход муравьиной кислоты значительно ниже, чем в присутствии

$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, что происходит вследствие его дезактивации. Можно предположить, что наличие HCl в реакционной среде в случае комплекса Улкинсона стабилизирует каталитически активные комплексы. Влияние HCl на каталитические свойства $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$ приведены на рис.2.

Начальные скорости гидрирования CO_2 в присутствии $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ и $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$, предварительно обработанных водородом, одинаковые (рис. 2, кривые 1,2). Однако при использовании гидридного комплекса $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$ реакция заканчивается через 4 часа.

Это происходит вследствие дезактивации родиевого комплекса. Совсем другая картина наблюдается для $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, гидрирование CO_2 заканчивается только через 20 часов. При добавлении к $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$ соляной кислоты (рис.2, кривая 3) время работы катализатора существенно увеличивается, даже через 20 часов гидрирование идет с высокой скоростью и концентрация муравьиной кислоты достигает свыше 1,0 моль/л.

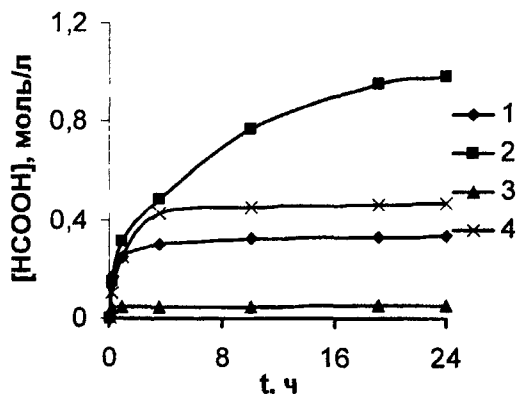


Рис.3. Влияние мольного отношения P/Rh на выход НСООН при гидрировании CO_2 в присутствии $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ($\text{P/Rh}=3$ (1); $\text{P/Rh}=6$ (2)) и $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$ ($\text{P/Rh}=4$ (3); $\text{P/Rh}=6$ (4))

Избыток трифенилфосфина также приводит к стабилизации исследуемых комплексов (рис.3). Добавление PPh_3 к $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$ и

$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ приводит к возрастанию времени работы катализаторов.

Влияние различных добавок на каталитические свойства комплекса Уилкинсона

Как было сказано выше, наличие HCl в реакционной среде стабилизирует каталитически активный комплекс. Было исследовано влияние добавок неорганических солей на каталитические свойства комплекса Уилкинсона в гидрировании CO_2 .

Как видно из табл.2, выход муравьиной кислоты гораздо ниже при добавлении хлорида калия, чем в случае использования нитрата калия, однако через 20 часов реакции в обоих случаях не заканчивается и продолжает идти в течение 50 часов. Необходимо отметить интересный факт, что при добавлении солей кроме муравьиной кислоты образуется также метанол и метилформиат.

Таблица 2. Влияние неорганических солей на каталитические свойства $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ в гидрирование CO_2 в муравьиную кислоту

Опыт	Неорганическая соль	Соль/Rh, моль/г-ат	HCOOH TON через 20 ч	HCOOH TON через 50 ч
1	KCl	10	680	1130
2	KNO_3	3	970	1280
3	-/-	6	940	1420
4	-/-	10	1420	1420
5	-/-	20	1290	1420

Повышение мольного отношения KNO_3/Rh приводит к значительному возрастанию выхода муравьиной кислоты (табл.2, оп.2-5). При значении KNO_3/Rh равном 10 реакция идет с практически

постоянной высокой скоростью, и уже через 20 часов выход муравьиной кислоты практически достигает максимально возможного. Дальнейшее повышение концентрации KNO_3 приводит к замедлению начальной скорости реакции.

Исследование взаимодействия комплекса Уилкинсона с компонентами реакционной среды в гидрировании CO_2 до муравьиной кислоты методами ИКС с преобразованием Фурье in situ и ^{31}P ЯМР

С целью получения большего объема информации о природе каталитически активных центров и причин их дезактивации было проведено исследование взаимодействия комплекса Уилкинсона с компонентами реакционной среды в гидрировании CO_2 ИК Фурье in situ и ^{31}P ЯМР спектральными методами.

Исследование взаимодействия комплекса Уилкинсона с компонентами реакционной среды методом ИКС in situ проводили в области $1500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, т.к. остальная область перекрывалась адсорбцией NEt_3 и DMCO .

При обработке комплекса Уилкинсона CO_2 в растворе NEt_3 и DMCO в исследуемой области не наблюдается появление полос поглощения. При обработке комплекса Уилкинсона H_2 обнаружено появление полос поглощения 1655 и 1665 см^{-1} , которые в соответствии с литературными данными были отнесены к гидридным комплексам родия.

При проведении реакции в первоначальный момент появляются полосы поглощения гидридных комплексов родия (1655 и 1665 см^{-1}). Через 30 мин от начала реакции появляется полоса 1620 см^{-1} и через 45 мин полоса 1630 см^{-1} , относящиеся по литературным к гидридным родиевым комплексам с CO_2 .

При проведении реакции в присутствии KNO_3 наблюдается аналогичная картина, но полосы поглощения, относящиеся к гидридным родиевым комплексам с CO_2 , появляются через 20 мин. При проведении реакции в присутствии KNO_3 и избытка PPh_3 данные полосы появляются уже через 5 мин.

Таким образом, природа каталитически активного комплекса является гидридной. Введение в реакционную среду KNO_3 и избытка PPh_3 ускоряют образование гидридных родиевых комплексов с CO_2 .

В результате исследования взаимодействия комплекса Уилкинсона с компонентами реакционной среды методом ^{31}P ЯМР было установлено, что при одновременном взаимодействии $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ с ДМСО, NEt_3 , H_2 и CO_2 происходит гидрирование CO_2 до муравьиной кислоты, и в реакционной среде были зафиксированы комплексы $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{NEt}_3)$ и $\text{H}_2\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, а также PPh_3 и OPPh_3 .

На рис.4(а,в) показано изменение концентрации муравьиной кислоты, а также концентрации PPh_3 , OPPh_3 и зафиксированных родиевых комплексов при гидрировании CO_2 в пробах, отобранных в моменты времени, соответствующие точкам А, В, С и D.

В точке А образование кислоты еще не начинается. В спектре ^{31}P ЯМР пробы зарегистрированы сигналы, относящиеся к PPh_3 , OPPh_3 и $\text{H}_2\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$.

В точке В начинается образование муравьиной кислоты. В спектрах обнаружены дополнительные сигналы, относящиеся к $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{NEt}_3)$. При этом концентрация $\text{H}_2\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ уменьшается, а концентрация PPh_3 возрастает.

В точке С гидрирование CO_2 проходит интенсивно, в спектрах присутствуют сигналы, характеризующие $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{NEt}_3)$, PPh_3 и OPPh_3 .

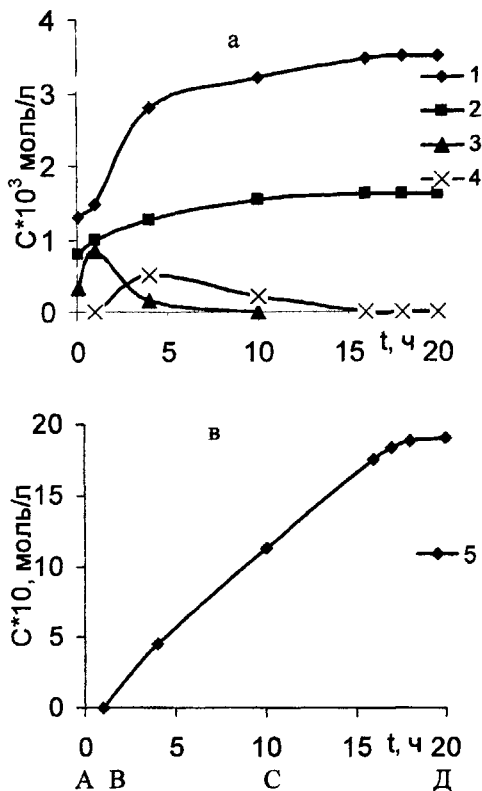


Рис.4. Изменение концентраций PPh_3 , $OPPh_3$, $H_2PhCl(PPh_3)_3$, $RhCl(PPh_3)_2(NEt_3)$ (а) и $HCOOH$ (в) в ходе гидрирования CO_2 в присутствии $RhCl(PPh_3)_3$

1- PPh_3
 2- $OPPh_3$
 3- $H_2PhCl(PPh_3)_3$
 4- $RhCl(PPh_3)_2(NEt_3)$
 5- $HCOOH$
 $[Rh] = 1 \cdot 10^{-2}$ г-ат/л, $P/Rh = 6$

В точке Д процесс гидрирования останавливается. В спектре обнаружены сигналы от родийфосфиновых комплексов. Концентрация PPh_3 и $OPPh_3$ значительно возрастает. Из приведенных результатов можно видеть прямую зависимость между образованием муравьиной кислоты и наличием комплекса $RhCl(PPh_3)_2(NEt_3)$, а именно: начало и конец гидрирования CO_2 совпадают с его появлением и исчезновением. Вполне возможно, данный комплекс в ходе гидрирования распадается, с образованием свободного PPh_3 , продукта его окисления $OPPh_3$,

металлического родия и неактивных родиевых комплексов $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{OPPh}_3)_4$.

При повышении мольного отношения P/Rh с 6 до 9 концентрация OPPh_3 в реакционной среде значительно снижается, комплекс $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{NEt}_3)$ в ходе реакции не исчезает и концентрация его продолжает расти (рис.5). Аналогичная картина наблюдается при проведении реакции гидрирования в присутствии комплекса Уилкинсона и KNO_3 . Таким образом, наличие KNO_3 и избытка трифенилфосфина стабилизирует каталитически активные комплексы.

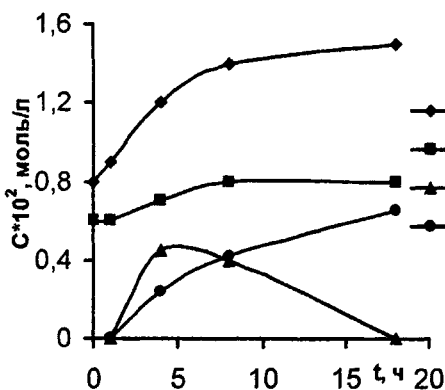


Рис.5. Влияние мольного отношения P/Rh на изменение концентраций OPPh_3 (1,2) и $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{NEt}_3)$ (3,4) в ходе гидрирования CO_2 в присутствии $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$
 1,3- $\text{P/Rh}=6$
 2,4- $\text{P/Rh}=9$
 $[\text{Rh}] = 1 \cdot 10^{-2}$ г-ат/л

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы: природа каталитически активного комплекса гидридная; комплекс $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{NEt}_3)$ является предшественником каталитически активного комплекса. В ходе реакции он распадается с образованием свободного PPh_3 , продукта его окисления OPPh_3 , металлического родия и $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{OPPh}_3)_4$; процессы распада

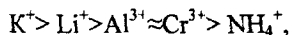
$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{NEt}_3)$ и окисления PPh_3 в OPPh_3 тормозятся в присутствии KNO_3 и избытка трифенилфосфина.

2. Гидрирование CO_2 до метанола в присутствии родиевых комплексов

Как было показано выше, добавление KNO_3 не только повышает стабильность комплекса Уилкинсона, но в его присутствии в заметных количествах образуются метанол и метилформиат. Образование метанола при комнатной температуре является необычным результатом, поскольку, как известно из литературных данных, для получения метанола из диоксида углерода требуются высокие давления и повышенная температура.

Было проведено исследование влияния различных катионов нитратных солей на выход муравьиной кислоты и метанола в присутствии комплекса Уилкинсона (табл.3).

Наибольший выход муравьиной кислоты был получен при использовании нитратов K^+ и Li^+ , а метанола — в присутствии Al^{3+} и Cr^{3+} . Катионы по их активности в образовании муравьиной кислоты можно расположить в следующий ряд:

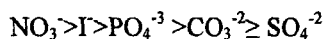


а в образовании метанола:



Можно сделать вывод, что, в основном, катионы, наиболее активные в образовании муравьиной кислоты, являются наименее активными в образовании метанола.

Природа анионов также оказывает значительное влияние на образование муравьиной кислоты и метанола. Было найдено, что по активности в образовании муравьиной кислоты анионы можно расположить в следующий ряд:



а в образовании метанола:

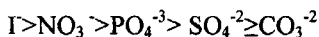


Таблица 3. Влияние природы катиона на каталитические свойства катализатора Уилкинсона в гидрировании CO_2 до муравьиной кислоты.

Опыт	Соль	$[\text{HCOOH}]$, моль/л	$[\text{MeOH}]$, моль/л	$[\text{HCOOMe}]$, моль/л
1	KNO_3	1.250	0.025	0.010
2	LiNO_3	0.970	0.045	0.020
3	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0.640	0.092	0.026
4	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	0.640	0.124	0.010
5	NH_4NO_3	0.520	0.006	0.004

С целью повышения выхода метанола, а также выяснения природы активного центра в гидрировании CO_2 до метанола было исследовано влияние различных лигандов на выход метанола в присутствии различных родиевых предшественников катализатора гидрирования CO_2 (табл. 4).

Использование $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в присутствии PPh_3 приводит к образованию только муравьиной кислоты. Добавление KNO_3 снижает выход муравьиной кислоты, но в этом случае образуются метанол и метилформиат. При проведении реакции без PPh_3 или в присутствии

OPPh_3 , при добавлении KNO_3 , выход метанола значительно повышается, а муравьиная кислота не образуется.

Наибольший выход метанола был получен в случае $\text{асасRh}(\text{CO})_2$ в присутствии KNO_3 . Установлено, что в отсутствие NEt_3 муравьиная кислота и метанол не образуются.

Таблица 4. Гидрирование CO_2 в присутствии родиевых катализаторов и KNO_3

Лиганд	[HCOOH]	[MeOH]	[HCOOMe]
	моль/л		
RhCl ₃ *4H ₂ O			
PPh ₃ *	0,500	--	--
PPh ₃	0,390	0,004	0,002
Без лиганда	--	0,040	0,001
OPPh ₃	--	0,210	0,003
acacRh(CO) ₂			
PPh ₃ *	0,500	--	--
PPh ₃	0,420	0,004	0,002
Без лиганда	--	0,457	0,014
Без лиганда**	--	Следы	--
OPPh ₃	--	0,032	Следы
ETPO	--	0,064	0,002
ETPO*	--	0,177	0,158
RhCl(PPh ₃) ₃			
PPh ₃ *	0,950	--	--
PPh ₃	1,250	0,025	0,010
OPPh ₃	--	0,155	0,015
OPPh ₃	--	0,030	Следы

*в отсутствие KNO_3 , **в отсутствие NEt_3

Интересные результаты были получены при использовании более акцепторного лиганда этриолфосфита (4-этил-2,6,7-триокса-1-фосфабицикло[2.2.2]октан). В отличие от PPh_3 модифицирование $\text{асасRh}(\text{CO})_2$ этриолфосфитом (ЕТРО) не приводит к образованию муравьиной кислоты, при этом образуется много метанола. Выход метанола резко падает при добавлении KNO_3 . Для комплекса Уилкинсона наибольший выход метанола был получен в присутствии KNO_3 и OPPh_3 .

Таким образом, в присутствии каталитической системы $\text{асасRh}(\text{CO})_2$ в присутствии KNO_3 и NEt_3 получен высокий выход метанола. Для образования метанола и муравьиной кислоты необходимо наличие NEt_3 в реакционной среде. Присутствие PPh_3 является необходимым условием для образования муравьиной кислоты, тогда как для метанола присутствие фосфорного соединения необязательно.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что в образовании метанола и муравьиной кислоты участвуют разные каталитически активные центры. Влияние ионов на их стабильность избирательно, однако как для образования муравьиной кислоты, так и метанола наличие соли в реакционной среде имеет стабилизирующий эффект.

3. Гидрирование CO_2 до муравьиной кислоты в присутствии родийполигоарилфосфонитных каталитических систем

Природа лиганда оказывает значительное влияние на ход реакции гидрирования CO_2 . Замена PPh_3 на фосфитный лиганд ЕТРО с более высокими акцепторными свойствами не приводит к образованию

муравьиной кислоты, но способствует образованию метанола и метилформиата (табл.4).

В связи с этим в гидрировании CO_2 на родиевых катализаторах было интересно исследовать в качестве лигандов арилфосфониты, которые, являясь промежуточными соединениями между фосфинами и фосфитами, проявляют одновременно свойства как фосфиновых, так и фосфитных лигандов, что, несомненно, должно отразиться на свойствах катализатора.

Было проведено сравнение каталитических свойств родиевого катализатора в присутствии PPh_3 и арилфосфонита (PPh(OPh)_2).

В качестве каталитического предшественника был использован хлорид родия(III), который является исходным в синтезах многих родиевых катализаторов, таких как $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ и т.д.

Было установлено, что при гидрировании диоксида углерода замена PPh_3 на PPh(OPh)_2 в системе RhCl_3 —лиганд приводит к заметному увеличению концентрации муравьиной кислоты с 0,540 до 0,760 моль/л ($\text{P/Rh}=9$, давление CO_2 35 ат, H_2 35 ат, ДМСО, NEt_3). При этом наряду с образованием муравьиной кислоты также образуется заметное количество метилформиата.

Таким образом, использование мономера трифенилфосфонита в качестве фосфорорганического модификатора позволяет значительно повысить выход муравьиной кислоты в присутствии малоактивного предшественника родиевого катализатора RhCl_3 .

Такое различие, по всей видимости, связано с особенностью формирования фосфорсодержащего катализатора, т.е. со способностью комплекса к полному или частичному лигандному обмену. Было найдено, что устойчивость Р-систем к лигандному обмену увеличивается в соответствии с рядом лигандов: $\text{PPh}_3 <$

$P(OPPh)_3 < P(OCH_2)_3CEt$. Взаимодействие избытка PPh_3 с родиевыми соединениями приводит к монозамещенному комплексу, тогда как избыток $P(OPPh)_3$ дает дизамещенный комплекс, а этриолфосфит образует координационно насыщенные комплексы $[RhL_5]^+$, приводя к полному лигандному замещению. Арилфосфонитные лиганды в реакции комплексообразования не изучены. Для выяснения его устойчивости к лигандному обмену было исследовано комплексообразование фосфонитов с родием методом ^{31}P ЯМР*.

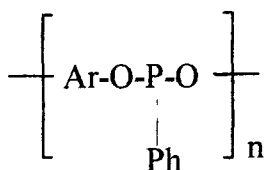
Отнесение спектральных сигналов для родийарилфосфонитных комплексов сделано на основе исследования продуктов, полученных взаимодействием $Rh(I)$ с мономерными соединениями. Было установлено, что взаимодействие $Rh(I)$ с мономерным арилфосфонитом происходит с замещением лишь одной карбонильной группы в $асасRh(CO)_2$, как и в случае фосфинового лиганда, однако, случае фосфина этот комплекс менее устойчив, чем в случае фосфонита.

Таким образом, по устойчивости к лигандному обмену арилфосфониты занимают промежуточное место между ациклическими фосфином и фосфитом.

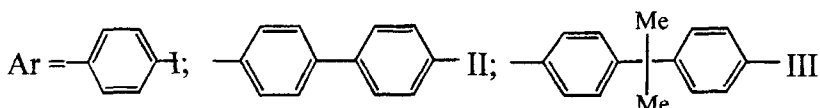
Дальнейшие исследования были направлены на исследование олигомерных арилфосфонитов, т.к. для катализаторов на их основе в целом характерна более высокая стабильность, чем для катализаторов с использованием монодентатных фосфорорганических лигандов.

Были синтезированы олигоарилфосфониты I-III:

* Синтез арилфосфонитных лигандов и ^{31}P ЯМР исследование было выполнено совместно с химическим факультетом Московского Педагогического Университета им. В.И. Ленина



I-III



Первоначально было проведено исследование влияния олигофосфонитного лиганда (II) на каталитические свойства различных родиевых предшественников, таких как комплекс Уилкинсона, $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ и RhCl_3 . Данные экспериментов показали, что, в отличие от RhCl_3 ($[\text{HCOOH}]=0,900$ моль/л), модификация комплекса Уилкинсона и $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ не приводит к значительным выходам муравьиной кислоты ($[\text{HCOOH}]=0,100$ и $0,250$ соответственно) ($[\text{Rh}]=10^{-3}$ г-моль/л, $\text{P/Rh}=9$, 24ч).

Таблица 4. Гидрирование CO_2 с использованием RhCl_3 и фосфор(III)органических соединений. $[\text{Rh}]=10^{-3}$ г-моль/л, 24 ч.

Фосфорорганическое соединение	[HCOOH]	[MeOH]	[HCOOMe]
	моль/л		
I**	1,100	следы*	0,110
II**	0,900	следы*	0,180
III**	0,850	следы*	0,110
I***	1,170	следы*	0,450
II***	0,950	следы*	0,400
III***	0,760	следы*	0,200

*менее 0.010 моль/л, **P/Rh=9, ***P/Rh=13

Полученные результаты дали возможность вывести некоторые зависимости, позволяющие оптимизировать условия реакции с целью получения максимального выхода целевого продукта.

Мольное отношение P/Rh оказывает существенное влияние на выход муравьиной кислоты. При использовании в качестве модели систему RhCl_3 —олигоарилфосфонит (II), было установлено, что повышение мольного отношения P/Rh с 2 до 13 резко повышает концентрацию муравьиной кислоты с 0,120 до 0,900 моль/л ($[\text{Rh}] = 10^{-3}$ г-моль/л, $P_{\text{CO}_2} = 35$ ат, $P_{\text{H}_2} = 35$ ат, ДМСО, NEt_3 , 24 ч). Дальнейшее увеличение этого соотношения снижает образование муравьиной кислоты.

Природа олигоарилфосфонитного модификатора оказывает значительное влияние на выход продуктов реакции.

Как видно из табл.4, наибольший выход муравьиной кислоты был получен в присутствии олигоарилфосфонита (I), являющегося продуктом конденсационного фосфорилирования гидрохинона. Повышение выхода муравьиной кислоты в этом случае, по-видимому, связано с тем, что это соединение организует в процессе катализа сравнительно более энергетически выгодные металлоциклы, способствующие эффективному взаимодействию водородного атома и формиатного лиганда.

Таким образом, олигоарилфосфониты являются эффективными промоторами каталитических систем на основе хлорида родия(III) и превосходят известный трифенилфосфин в гидрировании диоксида углерода до муравьиной кислоты.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено систематическое исследование реакции гидрирования CO_2 до муравьиной кислоты в присутствии комплекса Уилкинсона с избытком трифенилфосфина в среде триэтиламина и ДМСО. Наибольший выход муравьиной кислоты ($\text{TON}=960$) был получен при температуре 25°C , давлении $P_{\text{CO}_2}=30\text{—}40$ атм и $P_{\text{H}_2}=20$ атм, концентрации родия $[\text{Rh}]=1\cdot 10^{-3}$ г-ат/л и мольном отношении $\text{P/Rh}=6$.

2. Найдены пути повышения стабильности каталитической системы путем введения неорганических солей в реакционную среду и избытка трифенилфосфина. Наличие KNO_3 и избытка PPh_3 в реакционной среде приводит к достижению максимального выхода муравьиной кислоты ($\text{TON}=1420$) при температуре 25°C , давлении $P_{\text{CO}_2}=40$ атм и $P_{\text{H}_2}=20$ атм, соль/ $\text{Rh}=10$, $\text{P/Rh}=6$, $[\text{Rh}]=1\cdot 10^{-3}$ г-ат/л.

3. Впервые методами ^{31}P ЯМР и ИКС исследовано формирование каталитически активных частиц при взаимодействии комплекса Уилкинсона с компонентами реакционной среды. Установлено, что активные центры имеют гидридную природу. Показано, что дезактивация катализатора происходит вследствие элиминирования PPh_3 из координационной сферы родия, окисления его до OPPh_3 , и образования неактивных в гидрировании каталитических частиц.

4. Показано, что добавление неорганических солей приводит к образованию наряду с муравьиной кислотой метанола и метилформиата. Установлено, что каталитически активные центры для образования метанола и муравьиной кислоты имеют различную природу.

5. Впервые найдено, что каталитическая система $\text{a} \text{сacRh}(\text{CO})_2$ в присутствии KNO_3 , ДМСО и NEt_3 позволяет получать метанол с высоким выходом в мягких условиях.

6. Разработана новая каталитическая система гидрирования CO_2 до муравьиной кислоты на основе RhCl_3 и олигоарилфосфонита, позволяющая получать муравьиную кислоту с высоким выходом. Спектральным методом ^{31}P ЯМР установлено, что арилфосфониты по своей природе занимают промежуточное место между арилфосфинами и арилфосфитами. Наибольший выход муравьиной кислоты (1,170 моль/л) был получен в присутствии олигоарилфосфонита (I), при температуре 25°C , парциальном давлении $P_{\text{CO}_2}=40$ атм и $P_{\text{H}_2}=20$ атм, мольном отношении $\text{P/Rh}=13$, $[\text{Rh}]=1\cdot 10^{-3}$ г-ат/л.

Основное содержание диссертации отражено в следующих работах:

1. Ежова Н.Н., Колесниченко Н.В., Булыгин А.В., Кремлева Е.В., Филатова М.П., Сливинский Е.В. Особенности гидрирования CO_2 в муравьиную кислоту в присутствии трифенилфосфиновых комплексов родия // Нефтехимия. 2004. Т.44. №1. С. 27-30.
2. Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н., Кремлева Е.В., Сливинский Е.В. Гидрирование диоксида углерода в присутствии родиевых катализаторов // Известия Академии Наук. Серия Химическая. 2004. №11. С. 2436-2439.
3. Колесниченко Н.В., Кремлева Е.В., Телешев А.Т., Ежова Н.Н., Ганин Д.А., Ван Те, Сливинский Е.В. Гидрирование CO_2 в муравьиную кислоту в присутствии родийолигоарилфосфонитных каталитических систем // Нефтехимия. 2006. Т.46. №1. С.1-3.
4. Кремлева Е.В., Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н., Сливинский Е.В. Влияние солей на каталитические свойства Rh-катализатора гидрирования CO_2 . Школа-конференция молодых ученых по нефтехимии. Звенигород. Тезисы докладов. 2004. С.59.

5. Кремлева Е.В., Колесниченко Н.В., Телешев А.Т., Воронина З.Д.. Гидрирование диоксида углерода в присутствии новых родийфосфонитных катализаторов. II Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии». Уфа. Тезисы докладов. 2005. С.172.
6. Кремлева Е.В., Колесниченко Н.В., Телешев А.Т., Ежова Н.Н. Особенности механизма гидрирования CO_2 до муравьиной кислоты в присутствии комплекса Уилкинсона. II Молодежная конференция ИОХ РАН. Москва. Сборник тезисов докладов. 2006. С.11.

Принято к исполнению 27/04/2006
Исполнено 28/04/2006

Заказ №351
Тираж 100 экз.

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Варшавское ш. 36
(495) 975-78-56
(495) 747-64-70
www.autoreferat.ru

2006A
9748

92 - 9748