

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 Институте 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.

2006A  
9748

1

## 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  $\text{CO}_2$  в муравьиную кислоту, является наиболее привлекательным способом фиксации  $\text{CO}_2$  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 бидентантными фосфиновыми лигандами. Именно последнее направление исследований представляется наиболее перспективным с точки зрения утилизации диоксида углерода, а разработка высокоэффективных катализаторов гидрирования  $\text{CO}_2$ , обеспечивающих проведение процесса в мягких условиях приобретает особую актуальность.

**Цель работы:** Настоящая работа посвящена созданию эффективных родиевых каталитических систем, выяснению особенностей механизма гидрирования  $\text{CO}_2$  на основе комплексного

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ  
БИБЛИОТЕКА  
С.-Петербург  
оэ 2006акт 390

анализа интермедиатов и поиск способов стабилизации родиевых катализаторов.

**Научная новизна работы:** Впервые показано, что каталитическая система на основе комплекса Уилкинсона с избытком трифенилfosфина позволяет вести гидрирование  $\text{CO}_2$  до муравьиной кислоты с высоким выходом.

Установлены и детально исследованы причины дезактивации комплекса Уилкинсона. Найдены пути повышения стабильности каталитической системы путем введения  $\text{KNO}_3$  и  $\text{KCl}$ . 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  $\text{RhCl}_3$  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  $\text{CO}_2$  образуется в качестве побочного продукта.

**Апробация работы:** результаты были доложены на Школьно-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  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{acacRh}(\text{CO})_2$ . Фосфорорганическими лигандами выступали фосфины, фосфиты и фосфониты различного строения. Формирование каталитической системы осуществляли непосредственно в автоклаве воздействием  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  или  $\text{Ar}$  на предшественник каталитической системы, растворенный в смеси растворителя и триэтиламина, под давлением (до 70 атм) и при температуре (20—40°C).

Гидрирование  $\text{CO}_2$  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 молю используемого катализатора.

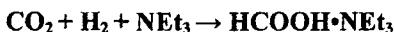
Состав образующихся продуктов определяли методом ГЖХ, муравьиную кислоту регистрировали методом  $^1\text{H}$  ЯМР, в качестве внутреннего стандарта использовали диметилформамид.

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

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

### **1. Гидрирование $\text{CO}_2$ 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  $\text{CO}_2$  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.

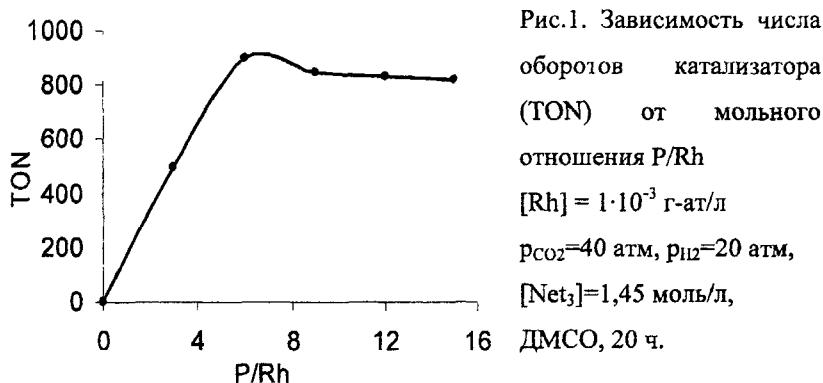
#### *Влияние режимных параметров на каталитические свойства комплекса Уилкинсона*

Предварительные результаты по исследованию влияния растворителя на каталитические свойства комплекса Уилкинсона

показали, что ДМСО является лучшим растворителем для гидрирования  $\text{CO}_2$  ( $\text{TON}=960$ ). 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  $\text{CO}_2$  30—40 атм и  $\text{H}_2$  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.



Мольное отношение  $P/\text{Rh}$  также оказывает существенное влияние на выход муравьиной кислоты. При изменении  $P/\text{Rh}$  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  $P_{CO_2}=30—40$  атм и  $P_{H_2}=20$  атм, концентрации родия  $[Rh]=1\cdot10^{-3}$  г-ат/л и отношении  $P/Rh=6$  (TON=960). Однако максимального выхода муравьиной кислоты (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  $Rh(CO)_2(OPPh_3)_4$ .

#### *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  $HRh(PPh_3)_4$  (табл. 1).

Как видно из табл.1, на каталитические свойства  $RhCl(PPh_3)_3$  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  $HRh(PPh_3)_4$  образование муравьиной кислоты, независимо от газовой среды формирования катализатора (табл.1, оп.4-6), идет без индукционного периода.

Таблица 1. Гидрирование  $\text{CO}_2$  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	"	$\text{CO}_2$	1.5	0.550
3	"	$\text{H}_2$	0	0.960
4	$\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$	Ar	0	0.470
5	"	$\text{CO}_2$	0	0.475
6	"	$\text{H}_2$	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  $\text{HCl}$ .



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  $\text{HCl}$  в реакционной среде в случае комплекса Улкинсона стабилизирует каталитически активные комплексы. Влияние  $\text{HCl}$  на каталитические свойства  $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$  приведены на рис.2.

Начальные скорости гидрирования  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  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.

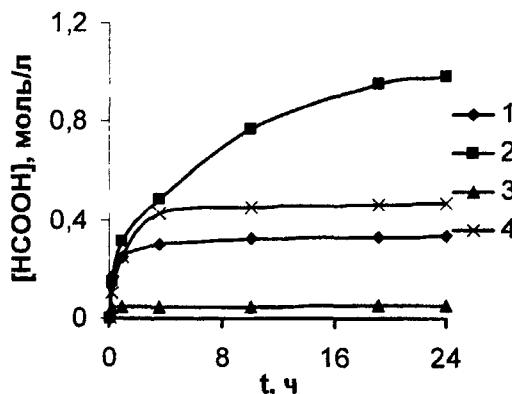


Рис.3. Влияние мольного отношения  $\text{P/Rh}$  на выход  $\text{HCOOH}$  при гидрировании  $\text{CO}_2$  в присутствии  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  ( $\text{P/Rh}=3$  (1);  $\text{P/Rh}=6$  (2)) и  $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$  ( $\text{P/Rh}=4$  (3);  $\text{P/Rh}=6$  (4))

Избыток трифенилfosфина также приводит к стабилизации исследуемых комплексов (рис.3). Добавление  $\text{PPh}_3$  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  $\text{HCl}$  в реакционной среде стабилизирует каталитически активный комплекс. Было исследовано влияние добавок неорганических солей на каталитические свойства комплекса Уилкинсона в гидрировании  $\text{CO}_2$ .

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  $\text{CO}_2$  в муравьиную кислоту

Опыт	Неорганическая соль	Соль/Rh, моль/г-ат	$\text{HCOOH}$ TON через 20 ч	$\text{HCOOH}$ TON через 50 ч
1	KCl	10	680	1130
2	$\text{KNO}_3$	3	970	1280
3	-/-	6	940	1420
4	-/-	10	1420	1420
5	-/-	20	1290	1420

Повышение мольного отношения  $\text{KNO}_3/\text{Rh}$  приводит к значительному возрастанию выхода муравьиной кислоты (табл.2, оп.2-5). При значении  $\text{KNO}_3/\text{Rh}$  равном 10 реакция идет с практически

постоянной высокой скоростью, и уже через 20 часов выход муравьиной кислоты практически достигает максимально возможного. Дальнейшее повышение концентрации  $\text{KNO}_3$  приводит к замедлению начальной скорости реакции.

*Исследование взаимодействия комплекса Уилкинсона с компонентами реакционной среды в гидрировании  $\text{CO}_2$  до муравьиной кислоты методами ИКС с преобразованием Фурье *in situ* и  $^{31}\text{P}$  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  $\text{CO}_2$  ИК Фурье *in situ* и  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектральными методами.

Исследование взаимодействия комплекса Уилкинсона с компонентами реакционной среды методом ИКС *in situ* проводили в области  $1500\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ , т.к. остальная область перекрывалась адсорбией  $\text{NEt}_3$  и  $\text{DMCO}$ .

При обработке комплекса Уилкинсона  $\text{CO}_2$  в растворе  $\text{NEt}_3$  и  $\text{DMCO}$  в исследуемой области не наблюдается появление полос поглощения. При обработке комплекса Уилкинсона  $\text{H}_2$  обнаружено появление полос поглощения  $1655$  и  $1665\text{ cm}^{-1}$ , 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  $1665\text{ cm}^{-1}$ ). Через 30 мин от начала реакции появляется полоса  $1620\text{ cm}^{-1}$  и через 45 мин полоса  $1630\text{ cm}^{-1}$ , относящиеся по литературным к гидридным родиевым комплексам с  $\text{CO}_2$ .

При проведении реакции в присутствии  $\text{KNO}_3$  наблюдается аналогичная картина, но полосы поглощения, относящиеся к гидридным родиевым комплексам с  $\text{CO}_2$ , появляются через 20 мин. При проведении реакции в присутствии  $\text{KNO}_3$  и избытка  $\text{PPh}_3$  данные полосы появляются уже через 5 мин.

Таким образом, природа каталитически активного комплекса является гидридной. Введение в реакционную среду  $\text{KNO}_3$  и избытка  $\text{PPh}_3$  ускоряют образование гидридных родиевых комплексов с  $\text{CO}_2$ .

В результате исследования взаимодействия комплекса Уилкинсона с компонентами реакционной среды методом  $^{31}\text{P}$  ЯМР было установлено, что при одновременном взаимодействии  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  с  $\text{DMCO}$ ,  $\text{NEt}_3$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$  происходит гидрирование  $\text{CO}_2$  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  $\text{PPh}_3$  и  $\text{OPPh}_3$ .

На рис.4(а,в) показано изменение концентрации муравьиной кислоты, а также концентрации  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{OPPh}_3$  и зафиксированных родиевых комплексов при гидрировании  $\text{CO}_2$  в пробах, отобранных в моменты времени, соответствующие точкам А, В, С и Д.

В точке А образование кислоты еще не начинается. В спектре  $^{31}\text{P}$  ЯМР пробы зарегистрированы сигналы, относящиеся к  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{OPPh}_3$  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  $\text{PPh}_3$  возрастает.

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

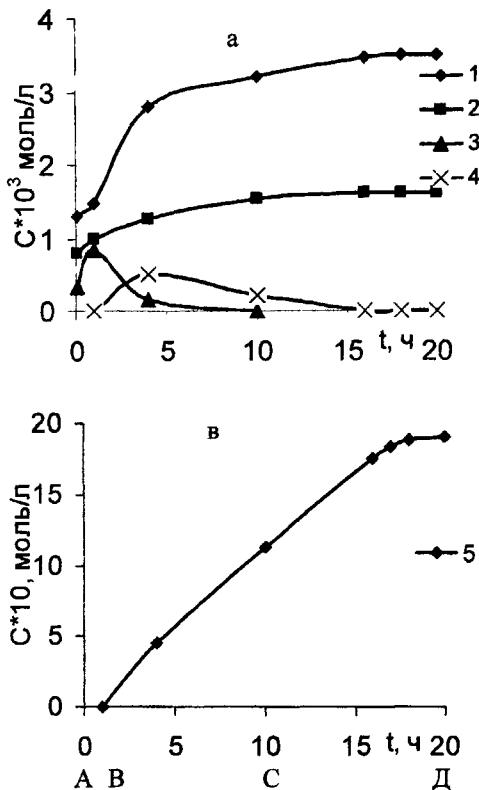


Рис.4. Изменение концентраций  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{OPPPh}_3$ ,  $\text{H}_2\text{PhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{NEt}_3)$  (а) и  $\text{HCOOH}$  (б) в ходе гидрирования  $\text{CO}_2$  в присутствии  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$

1- $\text{PPh}_3$   
2- $\text{OPPPh}_3$   
3- $\text{H}_2\text{PhCl}(\text{PPh}_3)_3$   
4- $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{NEt}_3)$   
5- $\text{HCOOH}$

$[\text{Rh}] = 1 \cdot 10^{-2}$  г-ат/л,  $P/\text{Rh} = 6$

В точке Д процесс гидрирования останавливается. В спектре не обнаружены сигналы от родийфосфиновых комплексов. Концентрация  $\text{PPh}_3$  и  $\text{OPPPh}_3$  значительно возрастает. Из приведенных результатов можно видеть прямую зависимость между образованием муравьиной кислоты и наличием комплекса  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{NEt}_3)$ , а именно: начало и конец гидрирования  $\text{CO}_2$  совпадают с его появлением и исчезновением. Вполне возможно, данный комплекс в ходе гидрирования распадается, с образованием свободного  $\text{PPh}_3$ , продукта его окисления  $\text{OPPPh}_3$ ,

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

При повышении мольного отношения  $\text{P/Rh}$  с 6 до 9 концентрация  $\text{OPPh}_3$  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  $\text{KNO}_3$ . Таким образом, наличие  $\text{KNO}_3$  и избытка трифенилfosфина стабилизирует каталитически активные комплексы.

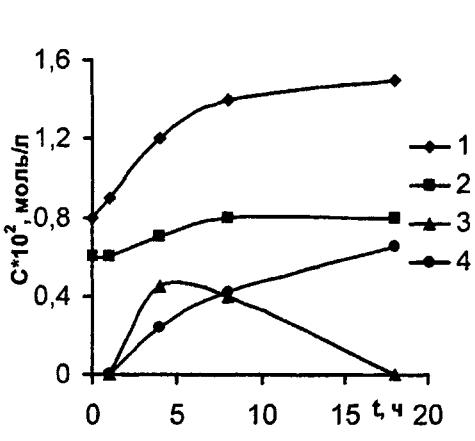


Рис.5. Влияние мольного отношения  $\text{P/Rh}$  на изменение концентраций  $\text{OPPh}_3$  (1,2) и  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{NEt}_3)$  (3,4) в ходе гидрирования  $\text{CO}_2$  в присутствии  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$   
1,3- $\text{P/Rh}=6$   
2,4- $\text{P/Rh}=9$   
 $[\text{Rh}] = 1 \cdot 10^{-2}$  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  $\text{PPh}_3$ , продукта его окисления  $\text{OPPh}_3$ , металлического родия и  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{OPPh}_3)_4$ ; процессы распада

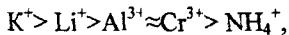
RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NEt<sub>3</sub>) и окисления PPh<sub>3</sub> в OPPh<sub>3</sub> тормозится в присутствии KNO<sub>3</sub> и избытка трифенилfosфина.

## 2. Гидрирование CO<sub>2</sub> до метанола в присутствии родиевых комплексов

Как было показано выше, добавление KNO<sub>3</sub> 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<sup>+</sup> и Li<sup>+</sup>, а метанола — в присутствии Al<sup>3+</sup> и Cr<sup>3+</sup>. Катионы по их активности в образовании муравьиной кислоты можно расположить в следующий ряд:

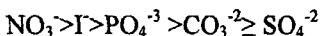


а в образовании метанола:



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:

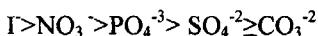


Таблица 3. Влияние природы катиона на каталитические свойства катализатора Уилкинсона в гидрировании  $\text{CO}_2$  до муравьиной кислоты.

Опыт	Соль	[HCOOH], моль/л	[MeOH], моль/л	[HCOOMe], моль/л
1	$\text{KNO}_3$	1.250	0.025	0.010
2	$\text{LiNO}_3$	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	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	0.520	0.006	0.004

С целью повышения выхода метанола, а также выяснения природы активного центра в гидрировании  $\text{CO}_2$  до метанола было исследовано влияние различных лигандов на выход метанола в присутствии различных родиевых предшественников катализатора гидрирования  $\text{CO}_2$  (табл. 4).

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

$\text{OPPh}_3$ , при добавлении  $\text{KNO}_3$ , выход метанола значительно повышается, а муравьиная кислота не образуется.

Наибольший выход метанола был получен в случае  $\text{acacRh}(\text{CO})_2$  в присутствии  $\text{KNO}_3$ . Установлено, что в отсутствие  $\text{NEt}_3$  муравьиная кислота и метанол не образуются.

Таблица 4. Гидрирование  $\text{CO}_2$  в присутствии родиевых катализаторов и  $\text{KNO}_3$

Лиганд	[HCOOH]	[MeOH]	[HCOOMe]
	моль/л		
$\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			
$\text{PPh}_3^*$	0,500	--	--
$\text{PPh}_3$	0,390	0,004	0,002
Без лиганда	--	0,040	0,001
$\text{OPPh}_3$	--	0,210	0,003
$\text{acacRh}(\text{CO})_2$			
$\text{PPh}_3^*$	0,500	--	--
$\text{PPh}_3$	0,420	0,004	0,002
Без лиганда	--	0,457	0,014
Без лиганда**	--	Следы	--
$\text{OPPh}_3$	--	0,032	Следы
$\text{ETPO}$	--	0,064	0,002
$\text{ETPO}^*$	--	0,177	0,158
$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$			
$\text{PPh}_3^*$	0,950	--	--
$\text{PPh}_3$	1,250	0,025	0,010
$\text{OPPh}_3$	--	0,155	0,015
$\text{OPPh}_3$	--	0,030	Следы

\*в отсутствии  $\text{KNO}_3$ , \*\*в отсутствие  $\text{NEt}_3$

Интересные результаты были получены при использовании более акцепторного лиганда этиолфосфита (4-этил-2,6,7-триокса-1-фосфабицикло[2.2.2]октан). В отличие от  $\text{PPh}_3$  модификация  $\text{acacRh}(\text{CO})_2$  этиолфосфитом (ETPO) не приводит к образованию муравьиной кислоты, при этом образуется много метанола. Выход метанола резко падает при добавлении  $\text{KNO}_3$ . Для комплекса Уилкинсона наибольший выход метанола был получен в присутствии  $\text{KNO}_3$  и  $\text{OPPh}_3$ .

Таким образом, в присутствии каталитической системы  $\text{acacRh}(\text{CO})_2$  в присутствии  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NEt}_3$  получен высокий выход метанола. Для образования метанола и муравьиной кислоты необходимо наличие  $\text{NEt}_3$  в реакционной среде. Присутствие  $\text{PPh}_3$  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 $\text{CO}_2$ до муравьиной кислоты в присутствии родийолигоарилфосфонитных каталитических систем**

Природа лиганда оказывает значительное влияние на ход реакции гидрирования  $\text{CO}_2$ . Замена  $\text{PPh}_3$  на фосфитный лиганд ETPO 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  $\text{CO}_2$  на родиевых катализаторах было интересно исследовать в качестве лигандов арилфосфониты, которые, являясь промежуточным соединением 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  $\text{PPh}_3$  и арилфосфонита ( $\text{PPh}(\text{OPh})_2$ ).

В качестве каталитического предшественника был использован хлорида 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  $\text{PPh}_3$  на  $\text{PPh}(\text{OPh})_2$  в системе  $\text{RhCl}_3$ —лиганд приводит к заметному увеличению концентрации муравьиной кислоты с 0,540 до 0,760 моль/л ( $\text{P/Rh}=9$ , давление  $\text{CO}_2$  35 ат,  $\text{H}_2$  35 ат, ДМСО,  $\text{NEt}_3$ ). 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  $\text{RhCl}_3$ .

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:  $\text{PPh}_3 <$

$\text{P(OPPh}_3\text{)}_3\text{CCH}_2\text{Cl}$ . Взаимодействие избытка  $\text{PPh}_3$  с родиевыми соединениями приводит к монозамещенному комплексу, тогда как избыток  $\text{P(OPPh}_3\text{)}_3$  дает дизамещенный комплекс, а этиолфосфит образует координационно насыщенные комплексы  $[\text{RhL}_5]^+$ , 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  $^{31}\text{P}$  ЯМР\*.

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

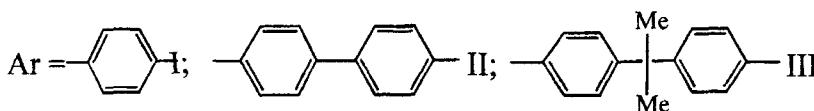
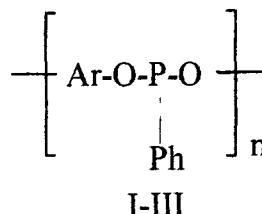
Таким образом, по устойчивости к лигандному обмену арилфосфониты занимают промежуточное место между ациклическими фосфином и фосфитом.

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 фосфороганических лигандов.

Были синтезированы олигоарилфосфониты I-III:

---

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



Первоначально было проведено исследование влияния олигофосфонитного лиганда (II) на катализические свойства различных родиевых предшественников, таких как комплекс Уилкинсона,  $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$  и  $\text{RhCl}_3$ . Данные экспериментов показали, что, в отличие от  $\text{RhCl}_3$  ( $[\text{HCOOH}] = 0,900$  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,  $\text{P/Rh} = 9$ , 24 ч).

Таблица 4. Гидрирование  $\text{CO}_2$  с использованием  $\text{RhCl}_3$  и фосфор(III)органических соединений.  $[\text{Rh}] = 10^{-3}$  г-моль/л, 24 ч.

Фосфорорганическое соединение	$[\text{HCOOH}]$	$[\text{MeOH}]$	$[\text{HCOOMe}]$
	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, \*\* $\text{P/Rh}=9$ , \*\*\* $\text{P/Rh}=13$

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<sub>3</sub>—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 ([Rh]=10<sup>-3</sup> г-моль/л, P<sub>CO<sub>2</sub></sub>=35 ат, P<sub>H<sub>2</sub></sub>=35 ат, ДМСО, NEt<sub>3</sub>, 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  $\text{CO}_2$  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  $25^\circ\text{C}$ , давлении  $P_{\text{CO}_2}=30—40$  атм и  $P_{\text{H}_2}=20$  атм, концентрации родия  $[\text{Rh}]=1\cdot10^{-3}$  г-ат/л и мольном отношении  $P/\text{Rh}=6$ .
2. Найдены пути повышения стабильности катализитической системы путем введения неорганических солей в реакционную среду и избытка трифенилфосфина. Наличие  $\text{KNO}_3$  и избытка  $\text{PPh}_3$  в реакционной среде приводит к достижению максимального выхода муравьиной кислоты ( $\text{TON}=1420$ ) при температуре  $25^\circ\text{C}$ , давлении  $P_{\text{CO}_2}=40$  атм и  $P_{\text{H}_2}=20$  атм, соль/Rh=10, P/Rh=6,  $[\text{Rh}]=1\cdot10^{-3}$  г-ат/л.
3. Впервые методами  $^{31}\text{P}$  ЯМР и ИКС исследовано формирование катализитически активных частиц при взаимодействии комплекса Уилкинсона с компонентами реакционной среды. Установлено, что активные центры имеют гидридную природу. Показано, что дезактивация катализатора происходит вследствие элиминирования  $\text{PPh}_3$  из координационной сферы родия, окисления его до  $\text{OPPh}_3$ , и образования неактивных в гидрировании катализитических частиц.
4. Показано, что добавление неорганических солей приводит к образованию наряду с муравьиной кислотой метанола и метилформиата. Установлено, что катализитически активные центры для образования метанола и муравьиной кислоты имеют различную природу.
5. Впервые найдено, что катализитическая система  $\text{acacRh}(\text{CO})_2$  в присутствии  $\text{KNO}_3$ , ДМСО и  $\text{NEt}_3$  позволяет получать метанол с высоким выходом в мягких условиях.

6. Разработана новая катализитическая система гидрирования CO<sub>2</sub> до муравьиной кислоты на основе RhCl<sub>3</sub> и олигоарилфосфонита, позволяющая получать муравьиную кислоту с высоким выходом. Спектральным методом <sup>31</sup>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<sub>CO<sub>2</sub></sub>=40 атм и P<sub>H<sub>2</sub></sub>=20 атм, мольном отношении P/Rh=13, [Rh]=1·10<sup>-3</sup> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>. 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  $\text{CO}_2$  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](http://www.autoreferat.ru)

2006A

9748

■ - 9748