

## ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В УСЛОВИЯХ ГОМОГЕННОГО КАТАЛИЗА (ОБЗОР)

© 2022 г. Д. Н. Горбунов<sup>1,\*</sup>, М. В. Ненашева<sup>1</sup>, М. В. Теренина<sup>1</sup>, Ю. С. Кардашева<sup>1</sup>,  
С. В. Кардашев<sup>1</sup>, Е. Р. Наранов<sup>2</sup>, А. Л. Бугаев<sup>3</sup>, А. В. Солдатов<sup>3</sup>,  
А. Л. Максимов<sup>2</sup>, Э. А. Караханов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,  
кафедра химии нефти и органического катализа, г. Москва, 119234 Россия

<sup>2</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, 119991 Россия

<sup>3</sup> МИИ интеллектуальных материалов ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, 344090 Россия

\*E-mail: gorbunovdn@petrol.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 30 ноября 2021 г.

После доработки 14 декабря 2021 г.

Принято к публикации 14 декабря 2021 г.

В связи с растущей обеспокоенностью общества проблемами экологии, а также ввиду необходимости вовлечения в химическую промышленность альтернативных источников сырья, множество научных исследований последних десятилетий посвящены реакциям диоксида углерода. В настоящем обзоре рассмотрены те из них, которые были направлены на получение промышленно-значимых соединений, таких как кислоты, спирты, органические карбонаты и поликарбонаты, в гомогенных каталитических системах, содержащих комплексы переходных металлов. К преимуществам таких систем традиционно относят высокую активность и селективность в сравнительно мягких условиях. Систематизированы сведения как о реакциях  $\text{CO}_2$  с водородом, в которых образуются продукты  $\text{C}_1$ -химии – муравьиная кислота и метиловый спирт, так и о взаимодействиях  $\text{CO}_2$  с органическими веществами – олефинами, спиртами, эфирами и эпоксидами, приводящих к образованию ценных химических соединений.

**Ключевые слова:** диоксид углерода, декарбонизация, гомогенный катализ, гидрирование, муравьиная кислота, метанол, монооксид углерода

**DOI:** 10.31857/S0028242122010014

### ВВЕДЕНИЕ

Изменение климата в результате деятельности человека – одна из ключевых проблем современного мира. Одним из основных факторов, вызывающих процесс глобального потепления, считается значительное увеличение эмиссии диоксида углерода в атмосферу в результате активного использования углеродсодержащих энергоносителей, главным образом, для генерации тепла и энергии, работы транспорта и в тяжелой промышленности [1]. Согласно последней оценке Межправительственной группы экспертов по изменению климата, выбросы углекислого газа, которые достигают 33.5 тыс. мегатонн [2] (за 2018 год), уже влияют на погодные и климатические явления во всех регио-

нах земного шара, способствуя увеличению количества тепловых волн, обильных осадков, интенсивных засух и тропических циклонов [3].

Мировое сообщество рассматривает два основных пути преодоления данного экологического кризиса. Они заключаются: 1) в использовании возобновляемых источников энергии и альтернативных энергоносителей [4]; 2) в уменьшении «углеродного следа», т.е. в стремлении к нулевому углеродному балансу. Второе направление подразумевает откачку и хранение, а также вовлечение выбрасываемого  $\text{CO}_2$  в переработку, причем количество утилизируемого  $\text{CO}_2$  должно быть равным или превышать количество газа, выделяемого в результате деятельности человека. Считается, что эти

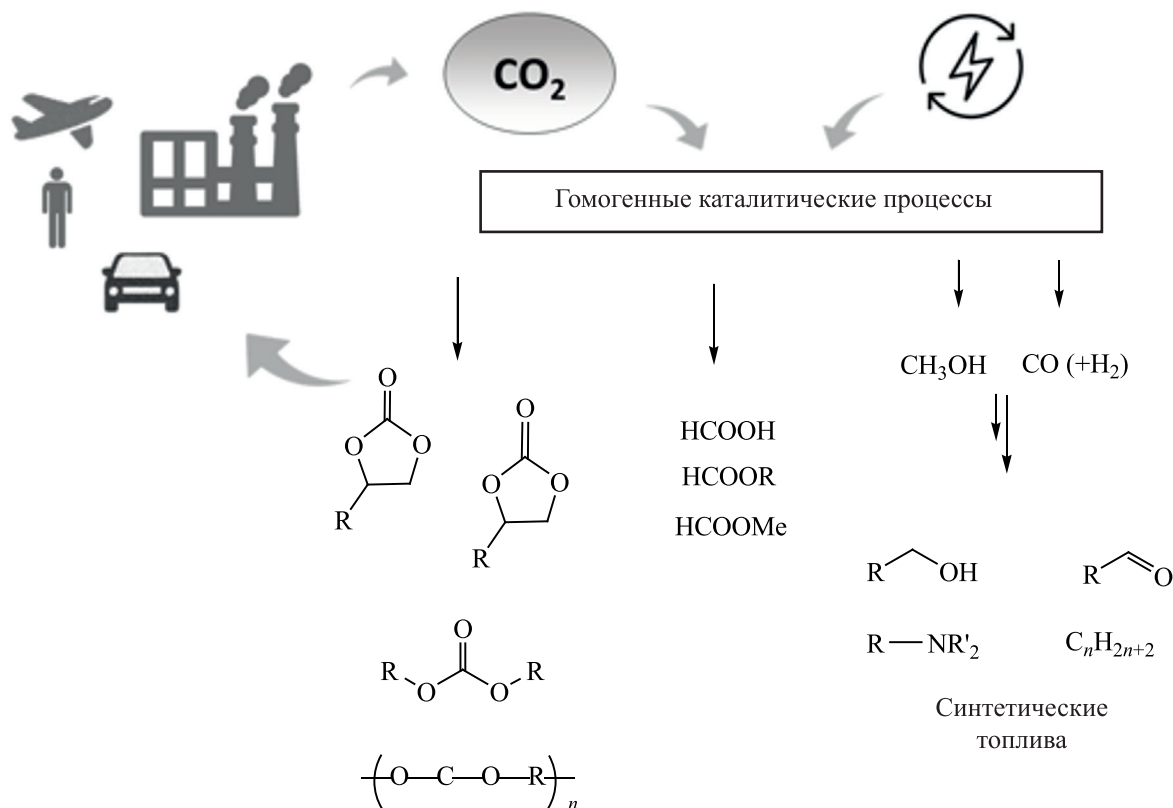


Схема 1. Концепция «энергия – в продукт»

меры в перспективе позволят остановить глобальный рост средней температуры на уровне безопасных значений в 1–1.5°C (до конца 21 в.) [1].

Диоксид углерода, в то же время, рассматривается как доступный и безопасный C<sub>1</sub>-реагент для ряда химических превращений. Некоторые процессы с участием диоксида углерода в настоящее время имеют промышленное значение. К *термическим* некаталитическим процессам относят получение мочевины по реакции взаимодействия CO<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub> [5], а также салициловой кислоты через карбоксилирование фенола [6]. *Каталитические* способы переработки CO<sub>2</sub> используют для промышленного синтеза циклических карбонатов и полиэфир-поликарбонат полиолов [7].

Процессы переработки CO<sub>2</sub> можно представить в виде концепции «энергия – в продукт» (англ. «power-to-X», где X – нефтехимический продукт или топливо, схема 1) [8]. Превращения CO<sub>2</sub> могут протекать как без понижения формальной степени

окисления углерода, например, при получении неорганических карбонатов, органических карбонатов и поликарбонатов, так и с понижением ее до значений от +2 до –4. Энергия (в данном случае – из возобновляемых источников) требуется для генерации молекулярного водорода и проведения реакции гидрирования CO<sub>2</sub>, либо для проведения электрохимического восстановления. В результате на основе диоксида углерода может быть получен монооксид углерода и синтез-газ, и такие соединения как муравьиная кислота, формиаты, формальдегид, метанол, метан и другие углеводороды.

Получение топлив на основе CO<sub>2</sub> – наиболее перспективный и привлекательный процесс, поскольку топливный потребительский сегмент в 12–14 раз превышает нефтехимический, и именно процессы «CO<sub>2</sub> в топливо» обладают наибольшей значимостью в решении проблемы крупнотоннажной утилизации углекислого газа. В то же время, нефтехимические продукты, востребованные в

**Таблица 1.** Энергия образования  $\text{CO}_2$  и некоторых продуктов его превращений

Соединение	Степень окисления углерода в соединении	Свободная энергия образования, $G_{\text{обр}}^{\circ}$ , кДж/моль
$\text{CO}_2$ (г)	+4	-394.4
$(\text{NH})_2\text{CO}$ (тв)	+4	-197.5
$\text{HCOOH}$ (ж)	+2	-361.4
$\text{CO}$ (г)	+2	-137.2
$\text{CH}_2\text{O}$ (г)	0	-109.9
$\text{CH}_3\text{OH}$ (ж)	-2	-166.4
$\text{CH}_4$ (г)	-4	-51.0

меньших объемах, имеют большую добавленную стоимость, и  $\text{CO}_2$  может служить сырьем для получения широкого круга производных [7].

Молекула углекислого газа является термодинамически стабильной ( $G_{\text{обр}}^{\circ} = -396$  кДж/моль) [9], и для ее активации и химических превращений требуется дополнительная энергия, количество которой повышается с увеличением степени окисления углерода в продукте (табл. 1).

Помимо энтальпийного фактора (даже несмотря на то, что для ряда реакций с  $\text{CO}_2$   $\Delta H_0 < 0$ ), превращения молекул  $\text{CO}_2$  могут ограничиваться энтропийным фактором, в результате чего  $\Delta G$  процесса становится положительной и термодинамика реакции ограничивает ее эффективное протекание. Процессы с низкими затратами энергии могут протекать при температурах 273 К и ниже, но в этом случае атом углерода, как правило, сохраняет степень окисления +4, и происходит формирование карбаматов, карбонатов, мочевины и ее производных, поликарбонатов и полиэфиров; в качестве реагентов, помимо  $\text{CO}_2$ , используются электрон-насыщенные группы или соединения –  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , амины, карбанионы, олефины, алкины, диены. Достаточно термодинамически благоприятны и процессы с образованием карбоксилатов (кислот, эфиров и лактонов), где степень окисления углерода составляет +3. Высокоэнергетические процессы позволяют превращать  $\text{CO}_2$  в такие соединения, как метанол, монооксид углерода, формальдегид, метан и углеводороды.

На сегодняшний день накоплено колоссальное количество научно-технического материала по вопросам утилизации и переработки  $\text{CO}_2$ . Цель данного обзора – систематизировать и проанализировать способы осуществления гомогенных ка-

талитических превращений  $\text{CO}_2$ , протекающих в присутствии металлокомплексов, в базовые нефтехимические продукты. Особое внимание уделено рассмотрению взаимосвязи «структура катализатора и условия реакции» – «каталитическая активность и стабильность», а также вопросам распределения компонентов каталитической системы и продуктов реакции, существующим ограничениям и перспективам промышленной реализации предлагаемых подходов.

## ПРОЦЕССЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ $\text{CO}_2$

В качестве вступления к данному разделу следует отметить, что как альтернатива каталитическому восстановлению  $\text{CO}_2$  в последние годы активно разрабатываются способы электрокаталитического и фотокаталитического восстановления. Детально прогресс в данных областях описан в обзорах [10–12]. В настоящем обзоре внимание сосредоточено на рассмотрении предлагаемых новых гомогенных катализаторов и процессов для восстановления диоксида углерода за счет его взаимодействия с водородом.

### Получение муравьиной кислоты и формиатов гидрированием $\text{CO}_2$ в гомогенных условиях

Муравьиная кислота является ценным химическим продуктом с мировым производством более 500 тыс. т/год. Ее используют в кожевенной и текстильной промышленности, в процессах гальванопокрытия различных изделий, в производстве смол, лаков, пластификаторов и стекла [13]. Наибольшее применение муравьиная кислота находит в качестве консервирующего и антибактериального препарата при заготовке кормов для животных. В последнее время муравьиная кислота предлагается

в качестве потенциального жидкого органического носителя водорода (ЛОНС) для использования в водородной энергетике [14].

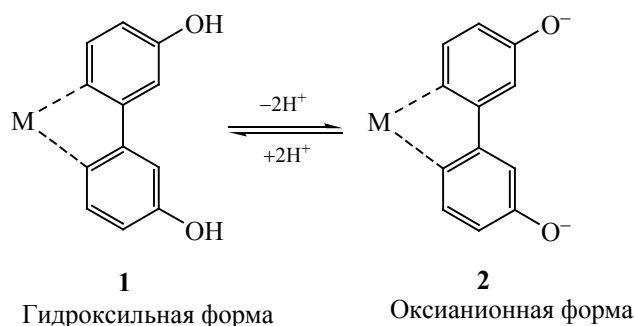
В промышленности муравьиная кислота производится четырьмя различными способами: 1) гидролизом метилформиата, который синтезируют из метанола и CO; 2) карбонилированием гидроксидов с последующим кислотным гидролизом; и, в меньшей степени – 3) окислением углеводов и 4) гидролизом формамида [15]. Для большинства процессов требуется токсичный монооксид углерода или синтез-газ, производство которого путем парового риформинга представляет собой энергоемкий синтез.

Получение муравьиной кислоты из гораздо менее токсичного и гораздо более распространенного CO<sub>2</sub> является перспективным процессом с позиции экономики замкнутого цикла. При этом, с точки зрения атомной эффективности весьма привлекательно прямое гидрирование CO<sub>2</sub> до муравьиной кислоты – для ее образования требуется только один моль водорода и не происходит потери кислорода из молекулы диоксида углерода. Однако, эта реакция термодинамически неблагоприятна, и для преодоления энергетического барьера возникает необходимость использования стехиометрических количеств оснований для стабилизации свободной кислоты в виде солей, эфиров и т.д. В органических средах применяются различные амины, тогда как в воде используются растворы щелочей или карбонатов. Впервые прямой синтез муравьиной кислоты из диоксида углерода и водорода в условиях гомогенного катализа был описан в 1976 г. [16] с использованием различных катализаторов на основе металлов VIII и IX групп, содержащих моно- или бисфосфиновые лиганды, включая катализатор Уилкинсона [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>RhCl]. При давлении 5.0 МПа (CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 1:1 об.) за 20 ч в бензоле в присутствии NEt<sub>3</sub> максимальное значение числа оборотов реакции (TON), равное 87, достигалось при использовании гидридного комплекса H<sub>2</sub>Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

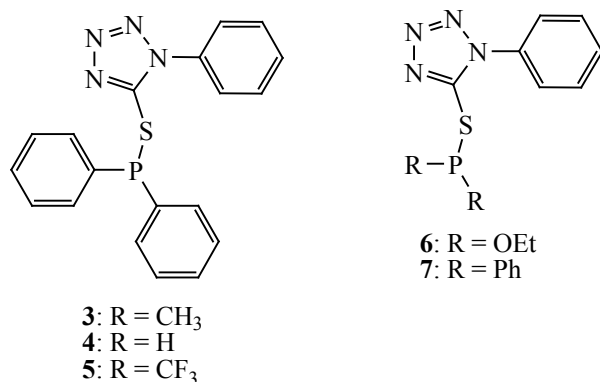
С тех пор проведено большое число исследований в этом направлении, их результаты суммированы во многих обзорах, например [17–28]. Большинство описанных катализаторов представляют собой комплексы благородных металлов (Ru, Rh, Ir) с полидентатными фосфор- и/или азотсодержащими лигандами.

Многие исследователи отмечали активирующее действие добавок небольшого количества воды при проведении реакции в неводных средах [17]. «Ускоряющий эффект» воды при гидрировании CO<sub>2</sub> в смеси ТГФ/вода, содержащей до 25% воды, был исследован в работе [29]. Гидрирование CO<sub>2</sub> проводили в присутствии комплекса TrRu(PPh<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)H (Tr = гидротрис(пиразол)борат) и NEt<sub>3</sub> при давлении CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 2.5/2.5 МПа и температуре 100°C. Показано, что добавление воды к ТГФ значительно ускоряет образование муравьиной кислоты. За 16 ч проведения реакции в чистом ТГФ число оборотов реакции (TON) составило 30 моль продукта на моль катализатора. В водном ТГФ, содержащем 5% воды число оборотов реакции возросло до 720. Увеличение содержания воды до 12.5% приводит к повышению каталитической активности, а при дальнейшем росте доли воды в реакционной смеси до 25% образование муравьиной кислоты происходит исключительно в водной фазе и лишь в следовых количествах в фазе ТГФ. Авторы объясняют повышение каталитической активности системы в присутствии воды снижением величины активационного барьера в смеси ТГФ/вода по сравнению с чистым ТГФ. В работах [30, 31] высказано мнение, что увеличение активности катализатора в присутствии воды может быть вызвано тем, что водородные связи между молекулами воды и кислородом CO<sub>2</sub> увеличивают электрофильность углерода в молекуле CO<sub>2</sub>, что способствует присоединению CO<sub>2</sub> к металлическому центру.

Весьма значимых показателей гидрирования CO<sub>2</sub> в водных растворах КОН удалось достичь при использовании комплексов иридия с N-донорными лигандами [32, 33]. Так, биядерный комплекс иридия [{IrCp\*H<sub>2</sub>O}]<sub>2</sub>(thbpy<sub>m</sub>) с мостиковым бипиримидиновым лигандом (Cp\* = пентаметилциклопентадиенил, thbpy<sub>m</sub> = 4,4',6,6'-тетрагидрокси-2,2'-бипиримидин) **1** при давлении 4.0–5.0 МПа и 50–80°C демонстрирует высокие значения частоты оборотов реакции (TOF) – 53800 ч<sup>-1</sup> и TON 153000, а TOF 64 ч<sup>-1</sup> и TON 7200 могут быть достигнуты даже при атмосферном давлении и комнатной температуре [34]. Такую активность комплексов авторы объясняют образованием сильно электронодонорного оксианиона **2**, который возникает в результате депротонирования гидроксиза-



**Рис. 1.** Кислотно-основное равновесие между гидроксильной (1) и оксианионной формами (2).



**Рис. 2.** Протон-чувствительные лиганды на основе тетразола 3–7.

местителей в лиганде (рис. 1). Депротонирование лиганда также увеличивает растворимость катализатора в воде.

Еще одна разновидность протон-чувствительных лигандов – производных тетразола 3–7 (рис. 2) использована авторами [35, 36] для синтеза комплексов иридия и палладия, проявивших активность в гидрировании диоксида углерода при 160°C и 4.0 МПа. Для комплексов иридия число оборотов реакции составило 1564 за 24 ч, в то время как на палладиевом катализаторе этот показатель был гораздо ниже – всего 561.

Наиболее активными катализаторами гидрирования CO<sub>2</sub> в водных растворах оснований на сегодняшний день признаны комплексы благородных металлов с лигандами пинцера типа, впервые предложенные в 2009 г. [37]. При использовании комплекса [IrH<sub>3</sub>(PNP)] (PNP = 2,6-(CH<sub>2</sub>PtPr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), частота оборотов реакции составила 150000 ч<sup>-1</sup> при 200°C в водном растворе КОН. Максимальное значение TON 350000 было достигнуто через 48 ч при 120°C, что соответствует концентрации формиата около 0.7 моль/л. Сходный по строению комплекс рутения [RuCl(H)(CO)(PNP)] (PNP=2,6-(CH<sub>2</sub>Pt-Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), в растворе диметилформамида и в присутствии диазабициклоундецена (ДБУ) в качестве основания проявил еще более высокую активность – при 4.0 МПа и 120°C частота оборотов реакции достигала 1100000 ч<sup>-1</sup>, в результате чего концентрация формиата составила 1.2 моль/л. В более мягких ус-

ловиях – при общем давлении всего 0.5 МПа и температуре 90°C значение TOF составило 60000 ч<sup>-1</sup>, а при температуре 65°C оно было заметно ниже – 7900 ч<sup>-1</sup> [38–40]. Стабильный на воздухе водорастворимый формиатный комплекс [IrH<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>H)(PNP)] (где PNP = HN(*i*-Pr<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) также представляет собой высокоактивный катализатор гидрирования CO<sub>2</sub> в водном растворе КОН [41] – значение TON доходит до 348000 (0.7 моль/л формиата) и TOF до 18780 ч<sup>-1</sup> при 185°C. Было показано, что донорное взаимодействие между лигандом PNP и формиатом способствует внедрению CO<sub>2</sub> в гидрид Ir(III).

В последнее время значительный прогресс достигнут в дизайне катализаторов на основе металлов не платиновой группы – более дешевых железа [42–44] и кобальта [45, 46]. Как и в случае платиновых металлов, наиболее активными оказываются комплексы с полидентатными лигандами – комплекс [FeH<sub>2</sub>(CO)(*t*Bu-PNP)] [42] (аналог высокоактивного Ir-PNP комплекса Нозаки) позволяет проводить гидрирование CO<sub>2</sub> до формиата натрия с частотой оборотов реакции 156 ч<sup>-1</sup> и числом оборотов реакции 788 в относительно мягких условиях (80°C, общее давление 1.0 МПа). В 2013 г. авторы [45] разработали высокоактивную каталитическую систему на основе кобальта для гидрирования CO<sub>2</sub> до муравьиной кислоты в растворе ТГФ в присутствии аминов. Достаточно высокое значение TOF 74000 ч<sup>-1</sup> было достигнуто при комнатной температуре и давлении всего 2.0 МПа с использованием комплекса [Co(dmpe)<sub>2</sub>H] (dmpe = 1,2-бис(диметил-

фосфино)этан). Однако этот результат был получен лишь в присутствии супероснования Веркаде. С помощью этой системы TOF 3400 ч<sup>-1</sup> и TON 2000 были получены даже при атмосферном давлении и комнатной температуре. При использовании ДБУ (диазабициклоундецен) в качестве основания частота оборотов реакции снижается до 220 ч<sup>-1</sup> при комнатной температуре и общем давлении 4.0 МПа [47], а в присутствии более слабого основания NEt<sub>3</sub> реакция не протекает. Авторы предположили, что высокая основность необходима для регенерации комплекса [Co(dmpe)<sub>2</sub>H] который образуется путем депротонирования промежуточного соединения [Co(dmpe)<sub>2</sub>(H)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

Одной из проблем, сопровождающих получение муравьиной кислоты прямым гидрированием CO<sub>2</sub> в присутствии оснований, является необходимость ее высвобождения из образующихся аддуктов и образование большого количества солевых отходов. В связи с этим постоянно проводится поиск каталитических систем, способных проводить процесс без использования основных агентов. Был принят ряд попыток гидрирования CO<sub>2</sub> в кислотных условиях [48–50]. В качестве катализаторов использовались водорастворимые комплексы иридия и рутения с бипиридиновыми лигандами, однако их активность была значительно ниже, чем у катализаторов, используемых в основных условиях – максимальное значение TON не превышало 50 за 70 ч, что соответствует концентрации муравьиной кислоты 0.06 М (5.5 МПа H<sub>2</sub>, 2.5 МПа CO<sub>2</sub>, 40°C) [49].

Свободная муравьиная кислота концентрацией 0.13 М была получена при гидрировании диоксида углерода в водных растворах в присутствии комплекса [RhCl(PPPMS)<sub>3</sub>] (PPPMS = натриевая соль моносульфированного трифенилфосфина) и небольших концентраций формиата натрия (0.05 М) (5.0 МПа H<sub>2</sub>, 5.0 МПа CO<sub>2</sub>, 50°C) [51]. В отсутствие добавки формиата натрия наблюдалось лишь незначительное образование муравьиной кислоты, что, по мнению авторов, указывает на то, что HCOONa, скорее всего, участвует в образовании активной формы катализатора.

Более впечатляющих результатов удалось добиться при использовании в качестве среды для проведения гидрирования CO<sub>2</sub> полярных растворителей, например, ДМСО, которые способны стабилизировать муравьиную кислоту за счет во-

дородных связей, что также позволяет снять термодинамические ограничения процесса прямого гидрирования CO<sub>2</sub> до HCOOH. Так, в [52] сообщается, что в присутствии водорастворимого рутениевого комплекса с 1,3,5-триаза-7-фосфодамантаном можно получить 0.2 М HCOOH (TON = 159) в воде при 20.0 МПа и 60°C, тогда как в ДМСО концентрация муравьиной кислоты достигает 1.9 М при 10.0 МПа и той же температуре (TON = 700 за 120 ч, TOF = 5.8 ч<sup>-1</sup>). Кроме того, катализатор оказался очень стабильным и его можно было повторно использовать несколько раз без потери активности. В сходных условиях рутениевый комплекс с тридентатным фосфином Акрифос (Акрифос = 4,5-бис(дифенилфосфино)акридин) [53] оказался намного менее активным, и выход кислоты составил всего 0.33 М. Авторы полагают, что это объясняется ингибированием катализатора продуктом реакции. Добавление ацетатного буфера решает эту проблему, и концентрация получаемой кислоты в конечной смеси повышается до 1.27 М, а TOF достигает 1019 ч<sup>-1</sup>. Аналогичный результат был получен при использовании иридиевых комплексов с дииминовыми лигандами [54] – активность катализатора значительно возросла при добавлении к реакционной смеси карбонатных буферных растворов.

Весьма эффективным оказалось использование в качестве буферной среды для проведения гидрирования CO<sub>2</sub> до муравьиной кислоты основных ионных жидкостей (ИЖ), в которых противоионами выступают ацетаты или формиаты. За счет сильного кулоновского взаимодействия муравьиной кислоты и ионной жидкости термодинамическое равновесие процесса сдвигается в сторону образования продукта [55]. В [56] сообщается о селективном и эффективном каталитическом гидрировании CO<sub>2</sub> до муравьиной кислоты с использованием синергетической комбинации ионной жидкости с основными анионами и относительно простых катализаторов, полученных из карбонильного прекурсора Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>. Были получены растворы муравьиной кислоты с весьма высокой концентрацией – до 1.2 М, а значение TON достигало 17000. В этой системе ИЖ на основе имидазолия, связанного с ацетат-анионом, действует как стабилизатор катализатора и как кислотный буфер, сдвигая равновесие в сторону образования свободной

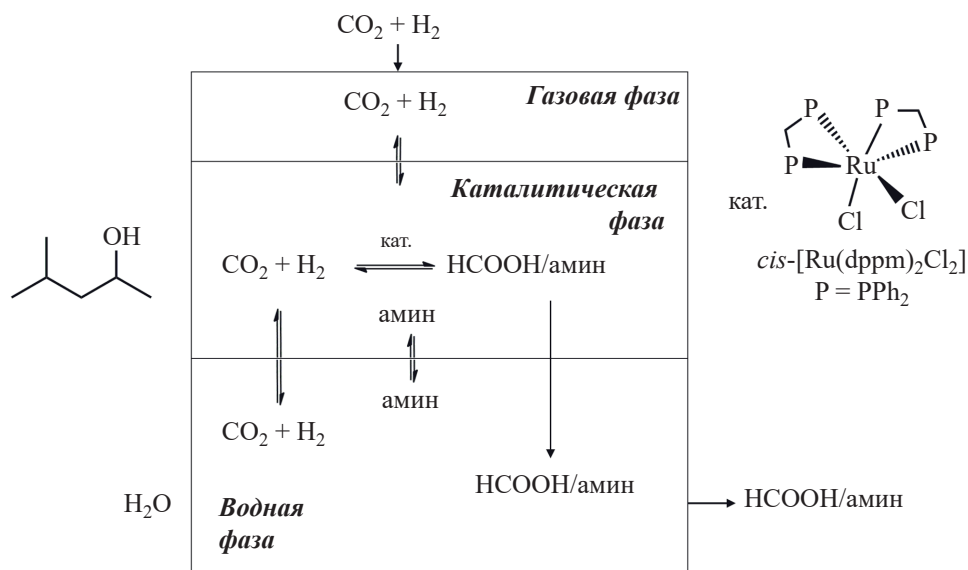
муравьиной кислоты. Более того, ИЖ действует как «энтропийный драйвер», структурируя окружение катализатора. Благоприятные термодинамические условия позволяют реакции эффективно протекать при 3.0 МПа  $\text{CO}_2$ , 4.0 МПа  $\text{H}_2$  и 70°C. Авторы продолжили изыскания в этом направлении [57, 58] и разработали каталитическую систему, представляющую собой комбинацию ацетатной ионной жидкости (1,2-диметил-3-бутилимидазолий ацетат (ВММОАс)), кислоты Льюиса (трифталат скандия ( $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ )) и рутениевого комплекса с N-героциклическим лигандом пинцерного типа (2,6-бис(1-бутилимидазолий)пиридиний хлорид). В оптимальных условиях были получены беспрецедентно высокие показатели для гидрирования диоксида углерода в муравьиную кислоту ( $\text{TON} > 8 \times 10^5$  и  $\text{TOF} > 2.1 \times 10^4 \text{ ч}^{-1}$ ), сравнимые с таковыми для наиболее эффективных систем, содержащих щелочные добавки.

Одним из наиболее распространенных способов улавливания  $\text{CO}_2$ , образующегося в качестве побочного продукта во многих промышленных процессах, является его поглощение растворами аминов. В связи с этим представляет интерес разработка каталитических систем, позволяющих использовать эти растворы для получения муравьиной кислоты по реакции прямого гидрирования  $\text{CO}_2$ . В работах [59, 60] был предложен подход, который сочетает улавливание  $\text{CO}_2$  аминами в водной среде и его последующее превращение в формиат. С этой целью использовались родиевые комплексы  $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$  и  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  в растворе триэтиламина. При комнатной температуре и давлении 6 МПа ( $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 2$ ) за 20 ч концентрация муравьиной кислоты достигала 0.96М. Отмечается [60], что добавление нитрата калия увеличивает стабильность и производительность каталитической системы. При проведении гидрирования  $\text{CO}_2$  в водном растворе, как в присутствии аминов, так и с участием неорганических оснований, существенно повысить выход муравьиной кислоты позволяет использование поверхностно-активных веществ, в частности – полиэтиленгликоля (ПЭГ) [61, 62]. В оптимальных условиях (температура 50°C, давление 2.0 МПа) за 10 ч концентрация муравьиной кислоты достигала 10 М в присутствии каталитической системы  $\text{RuCl}_3/\text{PPh}_3/\text{ПЭГ}$ . В [63] описано успешное применение с той же целью тетраметилгуанидина (TMG) или диаза-

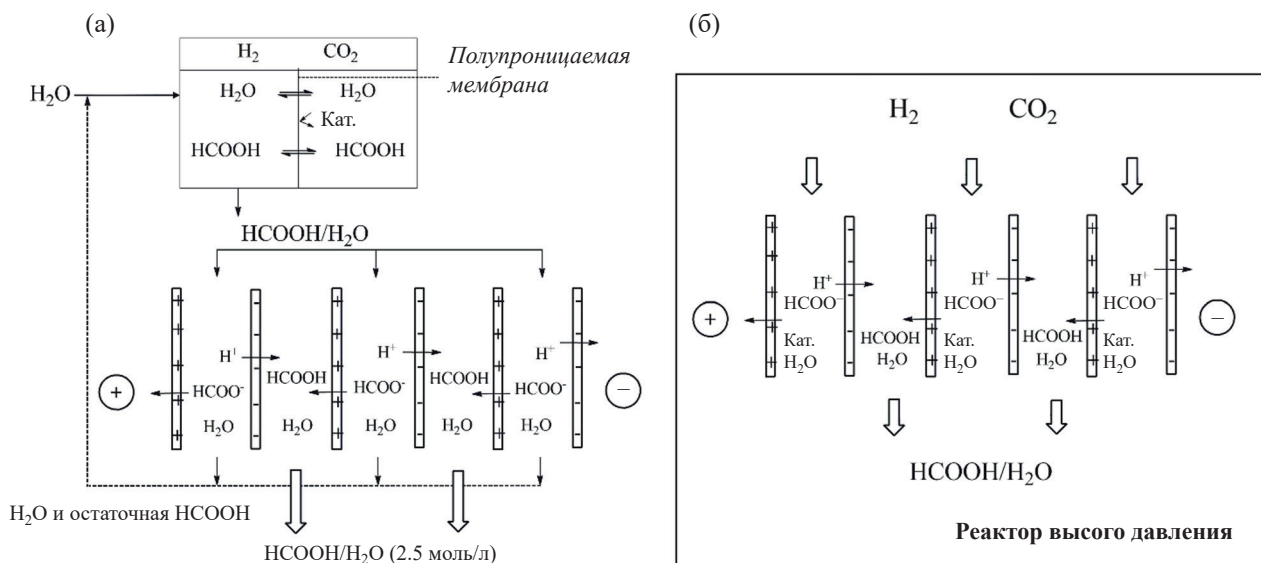
бицикло-[2.2.2]-октана (ДАВСО), которые служат двойной цели: поглощать  $\text{CO}_2$ , с одной стороны, и стабилизировать формиат, с другой стороны. Высокие выходы, до 95% формиатного продукта, были получены в мягких условиях (5.0 МПа  $\text{H}_2$ , 55°C) в присутствии пинцерных комплексов на основе Ru и Fe в воде. Кроме того, возможность многократного использования катализатора была продемонстрирована в двухфазной системе, включающей воду и 2-метилтетрагидрофуран. Путем пятикратного повторного использования органического слоя с растворенным в нем катализатором было достигнуто суммарное значение  $\text{TON} > 7000$  для формиата.

В 2017 г. было проведено исследование [64] двухфазных систем для получения аддуктов формиат-амин путем гидрирования  $\text{CO}_2$  с использованием водных растворов аминов с подобной вышеописанной молекулярной структурой и в условиях, аналогичных тем, которые используются при очистке  $\text{CO}_2$  в промышленных масштабах. Двухфазная система состояла из гидрофобных растворителей в качестве фазы иммобилизации катализатора и воды в качестве фазы для экстракции продукта (схема 2). Было показано, что амины распределялись между двумя фазами в зависимости от их структуры, тогда как все аддукты формиат-амин почти количественно экстрагировались в водную фазу. Наиболее производительной оказалась система, состоящая из метилизобутилкарбиола и водных растворов этаноламина с использованием *cis*- $[\text{Ru}(\text{dppm})_2\text{Cl}_2]$  в качестве прекурсора – при избыточном давлении 0.5–1.0 МПа превращение насыщенных  $\text{CO}_2$  водных растворов моноэтанолamina в соответствующий формиатный аддукт проводилось в полунепрерывном процессе – общее значение  $\text{TON}$  составило 150000 за 11 циклов при среднем значении  $\text{TOF} 14 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$ .

Совсем недавно был предложен интересный подход к получению муравьиной кислоты в водном растворе без применения оснований [65]. Процесс проводят в ячейке высокого давления, разделенной полупроницаемой мембраной (схема 3). В ячейку загружают водный раствор катализатора (смесь трихлорида рутения и TPPTS) и вводят в систему диоксид углерода и водород. Образующаяся кислота диффундирует через мембрану, а раствор катализатора задерживается ею. После отделения раствор кислоты подвергается концентрированию



**Схема 2.** Процесс гидрирования  $\text{CO}_2$  до муравьиной кислоты в двухфазной системе, включающей моно- и диэтанолamines, используемые в процессах очистки  $\text{CO}_2$  [64].



**Схема 3.** Процесс непрерывного получения  $\text{НСООН}$  путем гидрирования  $\text{CO}_2$ .  
 (а) образование муравьиной кислоты и концентрирование в автономном режиме;  
 (б) образование муравьиной кислоты и оперативное концентрирование [65].

с помощью электродиализа, что позволяет достичь достаточно высоких концентраций конечного продукта – до 2.5 М.

Несмотря на то, что описано большое количество эффективных каталитических систем для прямого гидрирования  $\text{CO}_2$  в муравьиную кисло-

ту или ее аддукты, для этого процесса было разработано лишь несколько технологических схем. Так, процесс прямого синтеза муравьиной кислоты из  $\text{CO}_2$  был описан и запатентован компанией BASF в 2010/2011 гг. [66–68]. В этом процессе гидрирование  $\text{CO}_2$  ведут в присутствии катали-



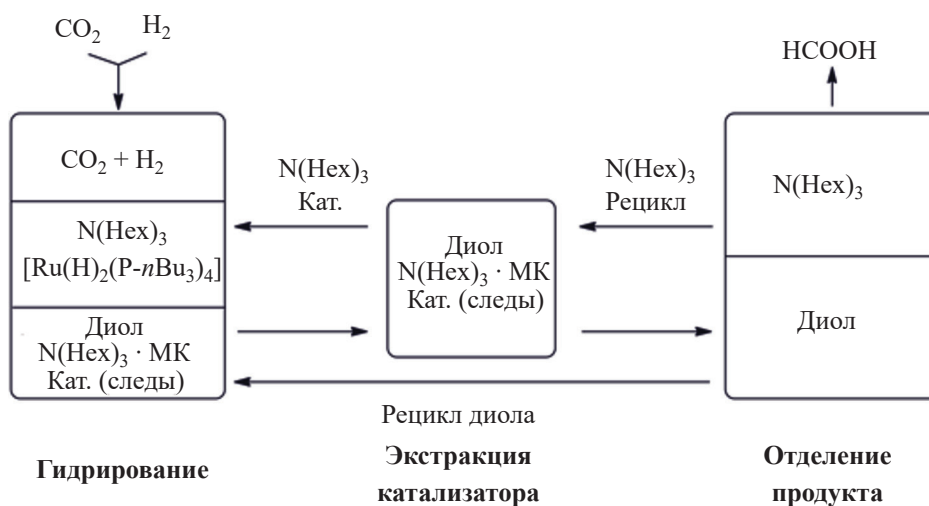


Схема 4. Концепция процесса синтеза муравьиной кислоты гидрированием  $\text{CO}_2$ . МК – муравьиная кислота [67].

затора  $\text{H}_2\text{Ru}(\text{P}n\text{Bu}_3)_4$ , тригексиламина ( $\text{NHex}_3$ ) и высококипящих диолов, что приводит к образованию соответствующего аминного аддукта. За 1–2 ч при  $50^\circ\text{C}$  и давлении около 10 МПа ( $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 1/3$ ) достигается концентрация муравьиной кислоты в диоле 8.7% (до выделения). Процесс, протестированный в пилотном масштабе, можно условно разделить на три шага: (1) гидрирование, (2) экстракция катализатора и (3) разделение продукта (схема 4).

Сначала  $\text{CO}_2$  гидрируют в присутствии  $\text{NHex}_3$  и высококипящих диолов, что приводит к образованию двухфазной системы. Образующиеся аддукты МК– $\text{NHex}_3$  растворимы в полярной фазе диолов, а катализатор предпочтительно растворяется в фазе неполярного амина. После реакции фазы разделяют, и аминную фазу, содержащую большую часть активного катализатора, возвращают на стадию гидрирования. Фазу продукта, которая содержит следовые количества катализатора, экстрагируют свободным амином. Амин от экстракции катализатора также рециркулирует обратно на стадию гидрирования. После экстракции фаза продукта не содержит катализатора. Затем муравьиная кислота может быть отделена от высококипящего диола и амина перегонкой. Растворитель возвращают непосредственно на стадию гидрирования, тогда как амин используется для экстракции катализатора, что приводит к замкнутым циклам использования

для растворителя, катализатора и амина. Полное отделение катализатора перед перегонкой необходимо, поскольку в противном случае муравьиная кислота разлагается до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ . Кроме того, было показано, что добавление  $\text{CO}$  к смеси перед перегонкой дезактивирует катализатор, и предварительная экстракция не требуется. Катализатор можно реактивировать в условиях реакции в реакторе гидрирования. Дальнейшие исследования BASF [69] показали, что использование низкокипящих растворителей, таких как метанол, этанол и/или вода вместо диола, приводит к более высоким выходам аддукта муравьиная кислота/амин.

Недавно (2017 г.) компания Reactwell начала разработку процесса получения муравьиной кислоты, основанного на работах немецких ученых [70, 71]. В этой концепции  $\text{CO}_2$  используется в сверхкритических условиях в качестве подвижной фазы и, в сочетании с ионной жидкостью, в качестве стационарной фазы, содержащей рутениевый катализатор и нелетучее основание (схема 5).

В этих условиях сверхкритическая фаза эффективно переносит оба реагента в фазу ИЖ, где  $\text{CO}_2$  гидрируется до муравьиной кислоты, которая экстрагируется тут же и выводится из реактора. Термодинамически сольватация муравьиной кислоты в фазе СК- $\text{CO}_2$  может рассматриваться как движущая сила. В целом, эта реакционная система объе-

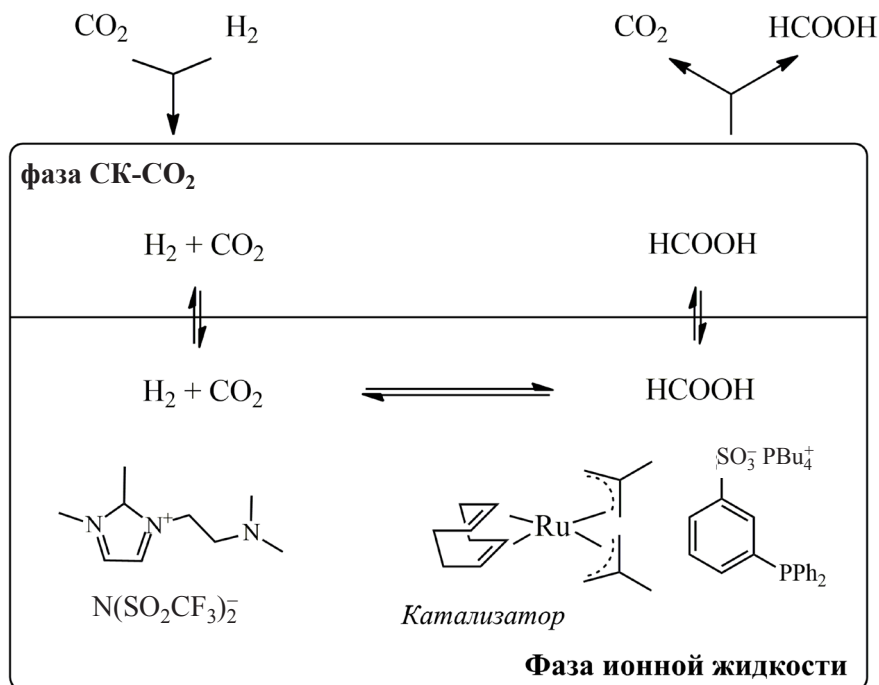


Схема 5. Процесса получения муравьиной кислоты с использованием сверхкритического  $\text{CO}_2$  и ионной жидкости [70].

диняет реакцию и разделение в единой технологической установке. В лабораторных условиях общее число оборотов оставалось ограниченным из-за большой загрузки катализатора, наилучшие показатели были достигнуты в условиях непрерывного потока в течение более 200 ч (давление 20.0 МПа, 50°C, TON 485).

### Получение метанола гидрированием $\text{CO}_2$ в гомогенных условиях

Непосредственное производство метанола из  $\text{CO}_2$  признано передовой областью исследований в области энергетики и окружающей среды [72, 73].

Метанол – один из важнейших строительных блоков в  $\text{C}_1$ -химии, его применяют для производства различных химикатов (формальдегида, метил-*трет*-бутилового эфира, диметилового эфира, уксусной кислоты и др.), а также используют как альтернативное топливо, подходящее для двигателей внутреннего сгорания. На сегодняшний день разработано несколько промышленных процессов превращения диоксида углерода в метанол с ис-

пользованием гетерогенных катализаторов, но для работы большинства из них требуются достаточно высокие температуры (>200°C), что ограничивает выход метанола из-за экзотермической природы этого превращения [74–79]. В свою очередь комплексы переходных металлов могут способствовать протеканию реакции  $\text{CO}_2$  между водородом с высокой селективностью по метанолу, поскольку они имеют четко определенные активные центры и обладают настраиваемыми свойствами в связи с легко варьируемым координационным окружением. Кроме того, гомогенные системы часто работают при более низких температурах, что позволяет достичь более высоких выходов метанола. В последние десятилетия был достигнут значительный прогресс в использовании гомогенных комплексов для гидрирования диоксида углерода до метанола, а также высших спиртов [80–86]. Существует по крайней мере 3 возможных пути гомогенного гидрирования  $\text{CO}_2$  в метанол [87]:

- 1) прямое гидрирование  $\text{CO}_2$  в метанол;

2) не прямое гидрирование  $\text{CO}_2$  с использованием производных диоксида углерода (карбоната, формиата, карбамата, муравьиной кислоты, сложного эфира, мочевины);

3) гидрирование  $\text{CO}_2$  до муравьиной кислоты и ее последующее диспропорционирование на метанол, воду и диоксид углерода.

Tomimaga и коллеги сообщили о первом гомогенном катализаторе гидрирования  $\text{CO}_2$  до метанола в 1993 г. [88, 89]. Была использована каталитическая система  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}\text{-KI}$  в N-метил-2-пирролидоне при  $240^\circ\text{C}$  и давлениях 9–14 МПа, при этом диоксид углерода сначала восстанавливался до монооксида углерода, который затем гидрировался до метанола. Число оборотов реакции достигало лишь 32 за 3 ч. Селективность также была довольно низкой и наблюдалось образование значительного количества побочных продуктов, таких как  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

Большое число работ по гомогенному гидрированию диоксида углерода в метанол посвящено применению фосфиновых комплексов рутения, которые работают в достаточно мягких условиях ( $125\text{--}165^\circ\text{C}$ ) [90–92]. Так в работе [90] изучено прямое гидрирование  $\text{CO}_2$  в метанол в присутствии комплекса (трифос)Ru(tmm) (где трифос –  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ , tmm – триметиленметан). Каталитическая система в сочетании с выбранными кислотными добавками ( $\text{HNtF}_2$ , метансульфоновая кислота) приводила к значениям TON 221 за 24 ч при  $140^\circ\text{C}$  при общем давлении  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  8.0 МПа. Авторы предположили путем моделирования реакции, что превращение  $\text{CO}_2$  в метанол проходит через образование промежуточного соединения либо муравьиной кислоты, либо метилформиата. Однако эта система работала в кислотных условиях и поэтому несовместима с основаниями, которые обычно используются для улавливания  $\text{CO}_2$  [91].

Значительно повысить число оборотов реакции позволило использование каталитической системы  $(\text{PPh}_3)_4\text{Ru}(\text{H})_2$  и тридентатного лиганда tdrpcu (*цис,цис*-1,3,5-трис(дифенилфосфино)циклогексан) (рис. 3, 10) [93]. При проведении реакции в тетрагидрофуране TON достигало значений 1100, а в спиртовых растворах доходило до 2100 при температуре  $120^\circ\text{C}$  и общем давлении  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$  12.0 МПа за 20 ч. Один из первых примеров каскад-

ного катализа был продемонстрирован в работе [94]. Была исследована трехступенчатая последовательная система трех различных гомогенных катализаторов – а)  $(\text{PMe}_3)_4\text{Ru}(\text{Cl})(\text{OAc})$  – гидрирование  $\text{CO}_2$  до муравьиной кислоты; б)  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  – этерификация  $\text{HCOOH}$ ; в)  $(\text{PNN})\text{Ru}(\text{CO})(\text{H})$  (где PNN – 2-ди-*трет*-бутилфосфинометил-6-диэтиламинометилпиридин) – гидрирование образовавшегося формиата до метанола. Но число оборотов реакции при этом было достаточно низким – 21. Попытка провести реакцию в одном реакторе приводила к дезактивации катализаторов и падению TON до 2.5.

Похожий подход с каскадной каталитической системой  $(\text{Ru}(\text{H})_2[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]/\text{Sc}(\text{OTf})_3/\text{Ir}(t\text{BuPCP})(\text{CO}))$  был исследован Голдбергом в работе [95]. Число оборотов реакции достигало 428 через 40 ч при  $155^\circ\text{C}$  в этаноле.

Для преобразования диоксида углерода довольно часто используют различные добавки (спирты, амины или аминспирты), получая промежуточные продукты, которые в дальнейшем можно восстановить до метанола [92, 96–101]. В 2015 г. Rezayee и сотрудники впервые сообщили о гидрировании  $\text{CO}_2$  до метанола в присутствии рутениевого комплекса Ru-Macho-BH (рис. 3, 11),  $\text{K}_3\text{PO}_4$  и диметиламина. Процесс протекал в основных условиях и через образование промежуточного диметилформамида [96].

Авторы предположили, что диметиламин играет в этой системе двойную роль. Он непосредственно реагирует с  $\text{CO}_2$  с образованием диметилкарбамата диметиламмония, а также перехватывает промежуточно образующуюся муравьиную кислоту с образованием диметилформамида. При соответствующем выборе катализатора и условий реакции конверсия диоксида углерода превысила 95% с образованием смеси метанола (22%) и диметилформамида (73%) (5.0 МПа  $\text{H}_2$ ,  $155^\circ\text{C}$ , 18 ч). Одним из недостатков этой каталитической системы было разложение катализатора при рабочей температуре реакции и летучесть диметиламина.

Похожий подход был изучен в работе [97], но в качестве добавки брали аминэтанол. Сначала  $\text{CO}_2$  захватывался аминспиртом при низких давлениях (0.1–0.3 МПа) и температуре  $150^\circ\text{C}$  в присутствии  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  в качестве катализатора, что приводило к

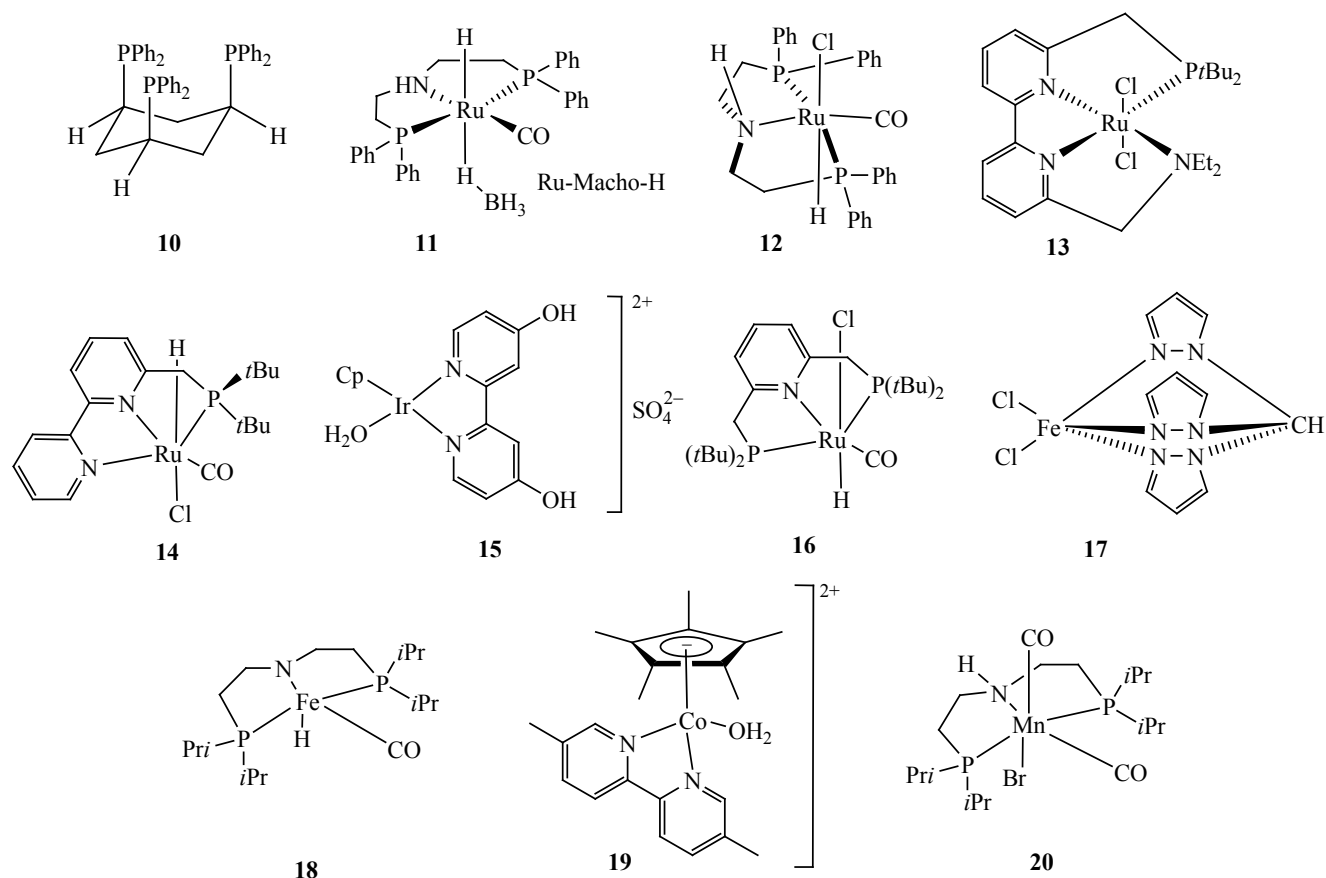


Рис. 3. Строение соединений 10–20.

образованию соответствующего оксазолидона, как промежуточного продукта. Образовавшийся раствор оксазолидона гидрировали при 135°C и 6.0 МПа  $H_2$  с получением метанола и восстановлением аминспирта после добавления комплекса Ru-PNN. Выход метанола составил 74% (TON = 30).

В [98] была разработана двухступенчатая процедура гидрирования  $CO_2$  в метанол с промежуточным образованием формамида в присутствии комплекса рутения (рис. 3, 12) и морфолина. Но выход метанола был весьма умеренным – всего 36% (TON = 3600).

Высокоэффективная каталитическая система (Ru-Macho-BH – пентаэтиленгексамин) была исследована в гидрировании диоксида углерода до метанола при 125–165°C в эфирных растворителях (ТГФ, 1,4-диоксан) [102, 103]. Метанол отделяли простой отгонкой из реакционной смеси. Катали-

тическая система не теряла активности в течение пяти циклов (TON > 2000). В реакции были использованы различные источники  $CO_2$ , включая воздух, несмотря на довольно низкую концентрацию диоксида углерода в нем. Было показано, что  $CO_2$ , захваченный из воздуха, может быть непосредственно преобразован в метанол с выходом 79%.

Те же авторы позднее сообщили о гидрировании формамида до метанола с использованием аналогичного рутениевого комплекса и более подробно изучили механизм реакции [101]. Комплекс оставался активным даже после 10 дней непрерывной работы, достигал максимального числа оборотов (TON) 9900. Среди различных аминов наиболее эффективными в этой системе показали себя ди- и полиамины.

Достаточно высокий выход по метанолу (>90%) был получен при использовании двухфазной систе-

мы 2-метилтетрагидрофуран-вода [100]. Двухфазная система позволила легко разделить и повторно использовать амин и катализатор в нескольких реакционных циклах, а полученный метанол легко удалялся в вакууме между циклами. Катализатор Ru-Macho-BH и полиамин (пентаэтиленгексамин) повторно использовали три раза с сохранением выхода метанола 87% в первом цикле и 95% активности катализатора после четырех циклов.

При использовании полиэтиленimina в качестве аминной добавки в системе Ru-Macho-BH-амин-ТГФ при давлении 2.0 МПа CO<sub>2</sub>, 6.0 МПа H<sub>2</sub> и температуре 150°C число оборотов реакции по метанолу достигало 689 [104]. При этом полиамин использовался не только в качестве растворителя, но и как сокатализатор. В отличие от обычных аминов, используемых для гидрирования CO<sub>2</sub>, полимеры на основе полиэтиленimina позволяют легко отделять метанол от аминов и промежуточных продуктов производных муравьиной кислоты путем фильтрации.

В работе [99] было исследовано влияние природы амина на выход и селективность реакции гидрирования CO<sub>2</sub> в метанол в присутствии рутениевого комплекса [RuCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHMe)<sub>2</sub>]. Гидрирование проходило через образование промежуточного формамида. Выход и селективность реакции в значительной степени зависели от структуры амина. При использовании диизопропиламина число оборотов реакции составило 8900 за 2 ч при температуре 100°C.

В последние годы в качестве возможной альтернативы традиционным водно-аминовым растворам для тандемного улавливания CO<sub>2</sub> и превращения в метанол стали широко применяться амины, иммобилизованные на твердой подложке, полученные физической пропиткой или за счет ковалентного связывания амина с носителем. После гидрирования модифицированный носитель легко отфильтровывается и собирается для повторного использования, а катализатор и метанол затем выделяют из фильтрата. Так, в работе [105] реакцию гидрирования проводили в газовой смеси с отношением CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 1:3 (8.0 МПа) с использованием комплекса Ru-Macho-BH в тетрагидрофуране при температуре реакции 145°C. В случае подложек, физически пропитанных амином, наблюдалось значительное вымывание амина при высокой температуре, в то

время как для носителей с ковалентно связанными аминными функциональными группами в условиях реакции гидрирования полностью отсутствовало выщелачивание, и катализатор был успешно использован повторно в течение 3 циклов.

Комплекс рутения с тетраденатным бипиридиновым лигандом (рис. 3, **13**) показал себя как высокоэффективный катализатор превращения CO<sub>2</sub> в метанол [106]. Реакцию проводили при давлении 0.25 МПа CO<sub>2</sub> и 4.0 МПа H<sub>2</sub>, 120 ч (48 ч при 90°C и 72 ч при 170°C) в присутствии диметиламина. Число оборотов достигало 300000, 9800 и 2100 для гидрирования CO<sub>2</sub> до формамидов, формамидов до метанола и аминов и прямого гидрирования CO<sub>2</sub> до метанола, соответственно.

Применение линейных спиртов, в частности этанола в качестве источника водорода и растворителя при гидрировании CO<sub>2</sub> в метанол изучали авторы работы [107]. Комбинация комплекса рутения Ru(трифос)(tmm) и кислоты Льюиса Zn(NTf<sub>2</sub>)<sub>2</sub> в чистом этаноле приводила к значениям TON равным 121 при умеренном давлении CO<sub>2</sub> (5.0 МПа).

В 2020 г. вышла работа об одновременном улавливании и гидрировании CO<sub>2</sub> до метанола в однореакторной системе с использованием гидроксида щелочного металла и этиленгликоля для улавливания CO<sub>2</sub> и комплекса Ru-Macho-BH для гидрирования при относительно умеренных температурах (100–140°C) [108]. За 20 ч при давлении водорода 7.0 МПа наблюдался количественный выход метанола (TON = 200).

Многоступенчатый непрямой путь синтеза метанола из CO<sub>2</sub> путем гидрирования стабильных промежуточных продуктов, полученных из CO<sub>2</sub> был предложен группой Milstein [109,110]. Пинцерный («Pincer»-type) комплекс Ru-PNN (рис. 3, **14**) эффективно гидрировал метилформиат, диметилкарбонат, метилкарбамат, производные мочевины и формамиды с получением метанола в качестве основного или побочного продукта.

Наибольшую активность данный рутениевый комплекс проявил при гидрировании метилформиата, за 14 ч при давлении H<sub>2</sub> 5.0 МПа конверсия достигала 94%, при этом значение TON было 4700.

Еще один пример непрямого гидрирования диоксида углерода в метанол с использованием диметилкарбоната был исследован в работе [111]. Авто-

рами был подробно изучен механизм реакции и в качестве альтернативы рутениевым катализаторам был предложен комплекс на основе железа.

Ряд работ посвящен гидрированию диоксида углерода до муравьиной кислоты с дальнейшим диспропорционированием последней на метанол, воду и диоксид углерода [112–118]. Наилучшие результаты по диспропорционированию муравьиной кислоты были получены в работе [113]. Выход метанола составил 50% (TON = 83) при проведении реакции в тетрагидрофуране при 150°C за 1 ч в присутствии рутений-фосфинового катализатора ( $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{метилаллил})_2] + \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  (трифос)) (COD = циклооктадиен) и добавки метансульфонової кислоты. Laugenczu и соавторы также сообщили о получении метанола из  $\text{CO}_2$  с использованием стратегии диспропорционирования муравьиной кислоты в присутствии гомогенного иридиевого комплекса  $[(\text{Cp})\text{Ir}(\text{dhbp})(\text{OH}_2)][\text{SO}_4]$ , где dhbp – 4,4'-дигидрокси-2,2'-бипиридин, Cp – пентаметилциклопентадиенил (рис. 3, 15), но в отличие от предыдущих работ реакцию проводили при комнатной температуре [115]. Выход муравьиной кислоты был максимальным при проведении реакции в воде без добавок, в то время как подкисление приводило к полному (98%) и селективному (96%) превращению муравьиной кислоты в метанол [116, 117]. В работе [112] был использован аналогичный иридиевый комплекс, но в оптимальных условиях за 20 ч при температуре 60°C селективность по метанолу составила лишь 12% при значении TON равном 70. Авторы, используя метод меченых изотопов, установили, что муравьиная кислота сначала превращается в формальдегид, который затем восстанавливается до метанола.

Серия иридиевых комплексов  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{R-bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$  (R-bpy – 4,4'-ди-R-2,2'-бипиридин; где R –  $\text{CF}_3$ , H,  $\text{CH}_3$ , *t*-Bu,  $\text{OCH}_3$ ) с различными заместителями в пиридиновом кольце также была исследована в диспропорционировании муравьиной кислоты [118]. Наибольшую селективность по метанолу ( $1.17 \pm 0.30\%$ ) показал незамещенный комплекс, в котором R = H (условия реакции – 21 ч, 60°C).

Использование трехкомпонентной каталитической системы, состоящей из (а) комплекса RuPNN (рис. 3, 16) для гидрирования  $\text{CO}_2$  до муравьиной кислоты, (б) металлорганического каркаса UiO-66, для этерификация муравьиной кислоты с образова-

нием формиата (с) комплекса RuPNN (рис. 3, 11) для гидрирования формиата до метанола приводило к значениям TON от 4300 до 6600 в зависимости от того какой из комплексов был инкапсулирован в металлорганический каркас, также были изучены различные комбинации с инкапсулированием комплексов и без [119]. Реакцию проводили при давлении водорода 0.3 МПа и давлении  $\text{CO}_2$  3.7 МПа в присутствии добавки 2,2,2-трифторэтанола (ТФЭ) при температуре 70°C в течение 16 ч. Полученные системы успешно работали в течение 5 циклов, что привело к совокупному значению TON 17500–21000.

Все перечисленные выше гомогенные катализаторы основаны на благородных металлах, что ограничивает их крупномасштабное промышленное применение. Однако каталитические системы на основе неблагородных металлов, таких как Mn [120, 121], Fe [121–124], Co [125, 126] исследованы достаточно мало в качестве именно гомогенных катализаторов гидрирования  $\text{CO}_2$  до метанола. Так в работе [122] были изучены катализаторы на основе скорпионата железа  $[\text{FeCl}_2\{\kappa^3\text{-HC}(\text{pz})_3\}]$  (pz = пирозол-1-ил) (рис. 3, 18). Исследование показало, что MeOH может быть получен с выходом до 44% (TON = 2283) путем восстановления  $\text{CO}_2$  водородом при общем давлении в системе 7.5 МПа в мягких условиях без растворителей и аминов (80°C, 24 ч). Добавление в систему пентаэтиленгексамина (ПЕНА) повысило выход метанола до 46% (TON = 2387 за 36 ч). Последовательное гидрирование диоксида углерода до метанола в присутствии комплекса железа(II) с пинцерным лигандом (рис. 3, 18) и различными добавками аминов (морфолин, формилморфолин и др.) исследовали авторы работы [124]. За 16 ч при температуре 100°C число оборотов реакции составило 590 с выходом метанола 84% в присутствии формилморфолина. Процесс восстановления  $\text{CO}_2$  происходил с образованием промежуточного формамида, который затем гидрировали до метанола с регенерацией амина. Одним из недостатков этого метода было отравление катализатора диоксидом углерода на стадии гидрирования формамида.

Гомогенный катализатор на основе кобальта был описан в работе [125]. Катализатор получали *in situ* из ацетилацетоната кобальта  $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ , трифоса и  $\text{HNTf}_2$  (бис(трифторметан)сульфонимид). Ка-

талитическая система работала при 100°C и общем давлении 9.0 МПа ( $p(\text{H}_2) = 7.0$  МПа,  $p(\text{CO}_2) = 2.0$  МПа), максимальное значение TON было равным 50 через 24 ч. Несмотря на низкую каталитическую активность, кобальтовая система была достаточно стабильной. Использование модифицированных трифосных лигандов приводило к повышению TON до 125, а замена ацетилацетонатного комплекса кобальта на  $\text{Co}(\text{NTf}_2)_2$  позволяла использовать каталитическую систему без добавок  $\text{HNTf}_2$  и была активна при температуре ниже 100°C [126]. Однако значительного улучшения по сравнению с комплексом  $(\text{Co}/\text{triphos})$  [125] с точки зрения производительности и стабильности не наблюдалось.

Авторами работы [127] был изучен механизм гидрирования диоксида углерода до метанола и проведены исследования по расчетам каталитической активности, проведено сравнение относительных энергий образования промежуточных соединений, переходных состояний реакции. Согласно расчетам наиболее активным показал себя комплекс на основе кобальта, не содержащего фосфор  $[\text{Cr}^*\text{Co}(\text{bpyMe})\text{OH}_2]^{2+}$  (рис. 3, 19). Также при использовании расчетных методов для синтеза метанола из  $\text{CO}_2$  были впервые исследованы комплексы на основе марганца [128, 129].

Prakash и сотрудники [120] исследовали катализатор на основе марганца для гидрирования  $\text{CO}_2$  в метанол в присутствии различных сокатализаторов (аминов). Гидрирование проходило в две стадии: N-формилирование амина с использованием  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  и последующее восстановление формамида до метанола с регенерацией амина в процессе реакции. Устойчивый на воздухе комплекс  $\text{Mn-PNP}$  (рис. 3, 20) оказался активным на обеих стадиях. При использовании бензиламина и морфолина выход метанола составил 84 и 71% (относительно амина) соответственно; число оборотов реакции при этом было достаточно низким (36), по сравнению с рутениевыми системами [96, 101].

В работе [121] была исследована каталитическая активность гомогенных комплексов  $\text{Mn(I)}$ ,  $\text{Fe(II)}$  и  $\text{Ru(II)}$  на основе пинцерных лигандов-PNP в гидрировании  $\text{CO}_2$  до метанола. Гидрирование проводилось в присутствии морфолина с образованием промежуточного формамида. Авторами был предложен полученный путем микрокинетического моделирования полный механизм реакции, кото-

рый представлял собой многоступенчатое преобразование диоксида углерода в метанол. Проведено сравнение каталитической активности всех трех катализаторов, и наиболее активным показал себя комплекс на основе рутения.

Непрямое гидрирование  $\text{CO}_2$  с использованием органических карбонатов в присутствии различных гомогенных комплексов марганца изучали в работах [130–132]. Исследовался широкий спектр карбонатов, включая симметричные и несимметричные ациклические и циклические карбонаты. Реакцию гидрирования проводили в относительно мягких условиях 110–140°C при давлении водорода 3.0–5.0 МПа.

При гидрировании диоксида углерода помимо метанола получают также и высшие спирты, но для этого требуются более жесткие условия (высокая температура), и чаще всего реакцию проводят в присутствии гетерогенных катализаторов [133]. Один из первых примеров гомогенного гидрирования  $\text{CO}_2$  до высших спиртов был показан в работе [134]. Биметаллическая система рутений-кобальт  $(\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}-\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{-KI})$  работала при температуре 200°C, в результате реакции за 15 ч образовывалась смесь метанола (TON = 31), этанола (TON = 12), метана (TON = 13) и метилформиата (TON = 1). Получение смеси метанола и этанола в присутствии  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  в расплавленных солях  $([\text{PbU}_4]\text{Br}/[\text{HPbU}_3]\text{Br})$  было заявлено в патенте компании Eastman Chemical в 2014 г. [135]. За 4 ч при 200°C TON по метанолу было равным 7.0, по этанолу – 0.2. Одновременное получение метанола и этиленгликоля в достаточно мягких условиях из диоксида углерода и этиленоксида через образование промежуточного продукта – этиленкарбоната изучали авторы работы [136]. За 72 ч при давлении водорода 6.0 МПа при температуре 140°C в присутствии комплекса  $\text{Ru-PNP}$  в тетрагидрофуране выход метанола и этиленгликоля составил 84% и 87%, соответственно, при этом значения TON достигали 84000 и 87000. В работе [137] было обнаружено, что каталитическая система  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2\text{-LiI}$  эффективно катализирует реакцию гидрирования  $\text{CO}_2$  в мягких условиях (160°C, 12 ч) в 1,3-диметил-2-имидазолидиноне. Была получена смесь спиртов: метанол, этанол, *n*-пропанол, 2-метилпропанол, *n*-бутанол и

2-метилбутанол. Селективность по спиртам достигала 96.4% в оптимальных условиях.

Более высокую каталитическую активность проявили системы, в которых комплекс родия ( $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ ) был заменен на  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  и в качестве промотора был использован бромид лития [138]. В результате реакции образовывались метанол, этанол, пропанол и изобутанол. Катализатор был повторно использован, по крайней мере, в течение пяти циклов. Авторы объясняли превосходные характеристики каталитической системы результатом совместного действия комплексов рутения и кобальта, а также присутствием в системе  $\text{PPNCI}$  (бис(трифенилфосфораниден)хлорид аммония) и  $\text{LiBr}$ .

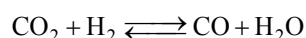
Селективное получение этанола из диоксида углерода, водорода и параформальдегида с использованием похожей рутений-кобальтовой биметаллической системы ( $\text{Ru}(\text{acac})_3\text{-CoBr}_2$ ) и  $\text{LiI}$  в 1,3-диметил-2-имидазолидиноне было исследовано в работе [139]. За 9 ч при  $180^\circ\text{C}$  выход этанола составил 37.8% в перерасчете на параформальдегид, а селективность по этанолу в общих продуктах достигала 50.9 мол. %. Каталитическая система успешно работала по крайней мере в течение 5 циклов, при этом суммарное значение TON по этанолу было равным 805.

Таким образом гомогенные катализаторы на основе Ru, Co, Ir, Mn, Fe показали достаточно хорошую каталитическую способность к получению метанола и высших спиртов из диоксида углерода. Однако до использования всех вышеперечисленных катализаторов в промышленности еще далеко. Прямое превращение  $\text{CO}_2$  в метанол также может быть достигнуто за счет многостадийных превращений. Однако стабильность гомогенных катализаторов и извлечение аминов или других добавок после реакции по-прежнему остается серьезным препятствием.

## РЕАКЦИИ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ И КАРБОНИЛИРОВАНИЯ

Реакции карбонилирования и гидроформилирования являются важными промышленными способами получения кислородсодержащих соединений – спиртов, альдегидов, эфиров и карбоновых кислот, производимых в объемах, измеряющихся

десятками миллионов тонн в год [140, 141]. Ключевым реагентом в этих процессах является монооксид углерода. Несмотря на то, что в ближайшей перспективе замена монооксида углерода на  $\text{CO}_2$  в их промышленной реализации едва ли представляется возможной, исследования в данной области проводятся достаточно активно [142, 143]. Во многих из них первой стадией является восстановление  $\text{CO}_2$  до CO посредством так называемой обратной реакции водяного газа (RWGSR):



с последующим вступлением CO в реакцию карбонилирования или гидроформилирования.

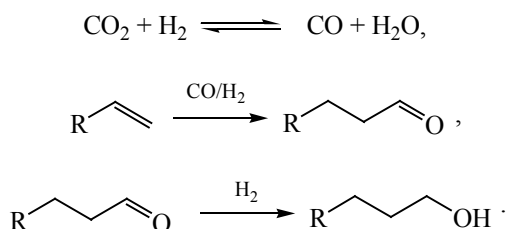
Стоит отметить, что реакции карбонилирования и гидроформилирования до сих пор являются одной из немногочисленных сфер промышленных процессов, где, несмотря на все сложности, связанные с отделением и повторным использованием катализатора, по сей день используется исключительно гомогенный металлокомплексный катализ (для гидроформилирования пропилена применяется также двухфазный промышленный процесс [140, 144]). Катализаторами данных реакций служат карбонильные комплексы переходных металлов (как правило, образующиеся *in situ*), которые достаточно легко вымываются с поверхности твердых носителей, усложняя разработку стабильно функционирующих гетерогенных катализаторов. Анализ научной литературы показывает, что в этой области в последнее десятилетие достигнут значительный прогресс [145–147], однако промышленных процессов с использованием гетерогенных катализаторов карбонилирования и гидроформилирования до сих пор не существует. В связи с этим, и реакции с участием  $\text{CO}_2$  в гидроформилировании и карбонилировании наиболее интересно рассматривать именно с точки зрения гомогенного металлокомплексного катализа.

## Гидроформилирование

В качестве альтернативных источников CO для гидроформилирования – взаимодействия олефинов с синтез-газом с образованием альдегидов – предлагаются различные соединения, такие как формальдегид, муравьиная кислота, метилформиат



[148, 149]. Также интересные результаты получены при использовании обратной реакции водяного газа, при этом необходимый для восстановления  $\text{CO}_2$  водород в таких системах требуется и на стадии, собственно, гидроформилирования [148, 150]. В серии работ группы Tomimaga et al. [151–155] на комплексах рутения впервые была реализована следующая последовательность реакций:



Избыток водорода в присутствии комплексов рутения приводил к гидрированию образовавшихся альдегидов, что можно отнести к преимуществам процесса, т.к. значительная часть альдегидов, получаемых по реакции гидроформилирования, в последствии перерабатывается в спирты, и возможность одностадийного получения первичных спиртов из олефинов является перспективным способом снижения капитальных затрат для процессов оксосинтеза [156].

В работе 2000 г. [151] наиболее высокого выхода циклогексилметанола (88%,  $\text{TOF} = 0.4 \text{ ч}^{-1}$ ) в реакции гидроформилирования-гидрирования циклогексена в системе  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  удалось добиться при использовании прекурсора  $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$  в присутствии хлорида лития в N-метилпирролидоне, реакция проводилась при давлении смеси  $\text{CO}_2:\text{H}_2$  в соотношении 1:1 8.0 МПа при  $140^\circ\text{C}$  в течение 30 ч. Использование в аналогичных условиях синтез-газа привело к схожему результату (82% циклогексилметанола). Без добавления галогенидов происходило гидрирование двойных связей непредельного субстрата, а продукты гидроформилирования обнаружены не были. В 2003 г. Jääskeläinen и Naukka [157] сравнили действие каталитических систем данного типа с использованием различных рутениевых прекурсоров и добавок. Они показали, что катион соли-промотора также влияет на выход спиртов. Среди катионов щелочных металлов  $\text{Li}^+$  в наибольшей степени способствует преобладанию реакции гидроформи-

лирования над реакцией гидрирования  $\text{C}=\text{C}$  связи. Наиболее эффективной оказалась комбинация  $\text{Ru}_2(\text{CO})_6\text{Cl}_2$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (выход спиртов 85%,  $\text{TOF} = 0.6 \text{ ч}^{-1}$  при  $150^\circ\text{C}$  и 6.0 МПа,  $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:1$ ), в которой присутствует как хлорид-анион, так и катион лития.

Использование карбонильных комплексов рутения с фосфиновым и пиридиновым лигандами [152] приводило к снижению выхода оксигенатов по сравнению с опытами с  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , что, по всей видимости, связано с менее активным образованием  $\text{CO}$  в случае применения данных прекурсоров. Методом масс-спектрометрии установлено присутствие в растворе после реакции со смесью  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  иона  $[\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^-$ , которого не было обнаружено после реакции с синтез-газом. Авторы работы [152] предполагают, что эта частица под воздействием хлорид-аниона дегидрируется с образованием комплекса  $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^{4-}$ , который координирует молекулу  $\text{CO}_2$  и обеспечивает протекание обратной реакции водяного газа. Сравнение общего количества вырабатываемого  $\text{CO}$  и количества спиртов и альдегидов на ранних этапах реакции (3 ч) позволило сделать вывод, что обратная реакция водяного газа проходит быстрее, чем гидроформилирование [158], следовательно, гидрирование  $\text{CO}_2$  не является скоростью-определяющей стадией данного процесса. Гидрирование альдегида также проходит достаточно быстро – при изучении зависимости состава реакционной смеси от времени ( $150^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:1$ , 6.0 МПа, циклогексен:Ru = 11:1), максимальный выход альдегида наблюдали через час после начала реакции, он составлял около 20%, при этом образование спирта также началось в течение первого часа, и уже через три часа его количество превышало количество альдегида.

Данная система была успешно применена для гидроформилирования-гидрирования олефинов в ионных жидкостях [153–155], которые служат одновременно реакционной средой и источником галогенид-анионов. Использование ионных жидкостей позволяет проводить отделение продуктов реакции методом экстракции и использовать каталитическую систему многократно. Наиболее высоких выходов гептанола-1 при тандемном гидроформилировании-гидрировании гексена-1 (82% за 10 ч при  $160^\circ\text{C}$  и 8.0 МПа,  $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:1$ ) удалось достичь при использовании ионной жидкости

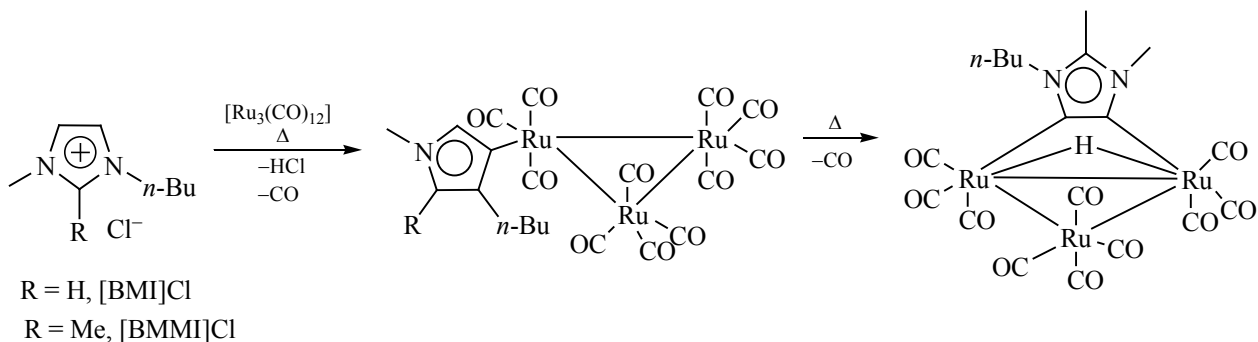
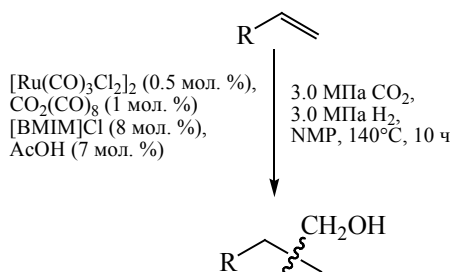


Рис. 4. Образование гидридно-карбениевых комплексов рутения в среде ионных жидкостей.

смешанного состава [BMI][Cl+NTf<sub>2</sub>] [155] (BMI – катион 1-бутил-3-метилимидазолия). Данная система была активна как минимум в пяти последовательных реакциях, при этом выход спиртов снижался только при втором использовании (до 75%) и далее сохранялся на этом уровне. Позже [159] при помощи спектроскопии ЯМР было обнаружено, что при проведении данной реакции в ионных жидкостях, содержащих ион 3-бутил-1-метилимидазолия, происходит образование гидридно-карбениевых комплексов рутения, вероятно, образующихся посредством окислительного присоединения имидазольного фрагмента к Ru<sup>0</sup> по C–H-связи (рис. 4). Кроме того, обнаружено промотирующее действие ортофосфорной кислоты на реакции гидроформилирования и гидрирования альдегида.

В 2019 г. [160] показано, что добавление фосфорной и других слабых кислот – уксусной, бензойной, муравьиной – повышает активность системы [Ru(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>/[BMI]Cl в обратной реакции водяного газа, проводимой в N-метилпирролидоне. Сильные кислоты, напротив, снижают выход монооксида углерода. Также в реакции гидроформилирования-гидрирования в условиях реакции обратного водяного газа были испытаны биметаллические каталитические системы, содержащие карбонильные комплексы рутения и кобальта:



Для ряда непредельных субстратов достигнуты выходы >80%, что соответствует значениям TOF 8–9 ч<sup>-1</sup> (относительно атомов рутения).

Эффективными прекурсорами для реакции как в присутствии галогенидов металлов, так и в среде ионных жидкостей, являются полимерные комплексы рутения состава [Ru(CO)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> [161]. Спирты C<sub>7</sub> образуются из гексена-1 с выходами 40–65%. Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что полимерная структура [Ru(CO)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> в процессе реакции разрушается и частично восстанавливается впоследствии.

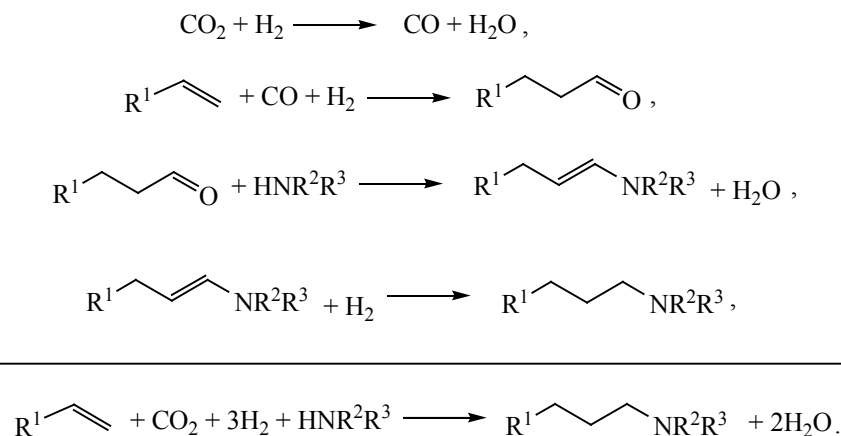
В работе [162] подробно изучалось влияние фосфорсодержащих лигандов на активность системы Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>/LiCl/NMP. Добавление фосфиновых лигандов приводило к небольшому увеличению выходов оксигенатов, при этом гораздо более эффективными оказались системы, содержащие фосфитные лиганды – некоторые из них увеличивали выход спиртов более чем в 2 раза. Использование фосфитного лиганда также позволило получить значительный выход спиртов (55%) при более мягких условиях реакции (115°C). Исследования отдельных стадий процесса показали, что присутствие фосфита не увеличивает активность системы в обратной реакции водяного газа, при этом наличие хлорида лития принципиально для протекания данной стадии. Продемонстрировано положительное влияние как фосфитного лиганда, так и хлорида лития на протекание стадий гидроформилирования олефина и гидрирования альдегида с образованием спирта.

Описанный подход был применен для решения интересной комплексной задачи – получения аль-

дегидов и спиртов из алканов и диоксида углерода [163]. На первой стадии процесса предполагалось производить фотокаталитическое дегидрирование алканов с образованием олефинов, а на второй – гидроформилирование смесью  $\text{CO}_2$  и водорода. Таким образом, в производстве спиртов и альдегидов можно избежать как стадии пиролиза, для реализации которой требуется большое количество теплоты, и, как следствие, сжигание ископаемого топлива, так и применения монооксида углерода. Стадию гидроформилирования бутена-1 проводили в реакторе непрерывного действия на SILP-катализаторе: ионные жидкости, содержащие комплексы рутения и фосфиновый или фосфитный лиганды, были нанесены на высокопористый оксид кремния. Данная система показала очень низкую эффективность в

гидроформилировании бутена-1: выход оксипродуктов  $\text{C}_5$  составил менее 0.02%, при этом преобладающими процессами являлись гидрирование и изомеризация бутена-1 (реакция проводилась при температуре 125°C и давлении 2.1 МПа). Селективность по альдегидам несколько возросла при использовании двух пространственно разделенных катализаторов – рутениевого для RWGSR и родиевого для гидроформилирования, однако выход пентанала (в этом случае образования спиртов не наблюдалось) оставался очень низким. Тем не менее, сама возможность проведения такого процесса была убедительно продемонстрирована.

Также показана возможность применения системы  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{LiCl}$  в реакции гидроаминотилирования олефинов [164]:



В присутствии вторичного амина взаимодействие альдегида с амином оказывается предпочтительнее, чем гидрирование с образованием спирта, поэтому реакция гидроаминотилирования шла с высокой селективностью (выходы аминов до 98% в присутствии бензилтриэтиламмоний хлорида, 160°C, 8.0 МПа, 5 дней). Возможно и проведение данной тандемной реакции с использованием в качестве реакционной среды ионных жидкостей [165], которое приводило к аналогичным выходам аминов в несколько более мягких условиях с добавлением фосфитов или ортофосфорной кислоты (120°C, 6.0 МПа, 36 ч). Кроме того, установлено, что присутствие аминов в данной системе подавляет основную побочную реакцию – гидрирование  $\text{C}=\text{C}$  связи.

До недавнего времени исследования гидроформилирования смесью  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  фокусировались на рутениевых каталитических системах, при этом известно, что наиболее активными в гидроформилировании являются комплексы родия [140]. В работе, опубликованной в 2021 г., [166] родий-фосфиновые каталитические системы были применены для проведения последовательности восстановления  $\text{CO}_2$  – гидроформилирование. Для успешного проведения реакции требовался также уксусный ангидрид. Он участвует в образовании монооксида углерода: первоначально  $\text{CO}_2$  восстанавливается до муравьиной кислоты, которая, взаимодействуя с уксусным ангидридом, образует смешанный ангидрид  $\text{HCOOAc}$ , в свою очередь разлагающийся в условиях реакции до монооксида углерода и ук-

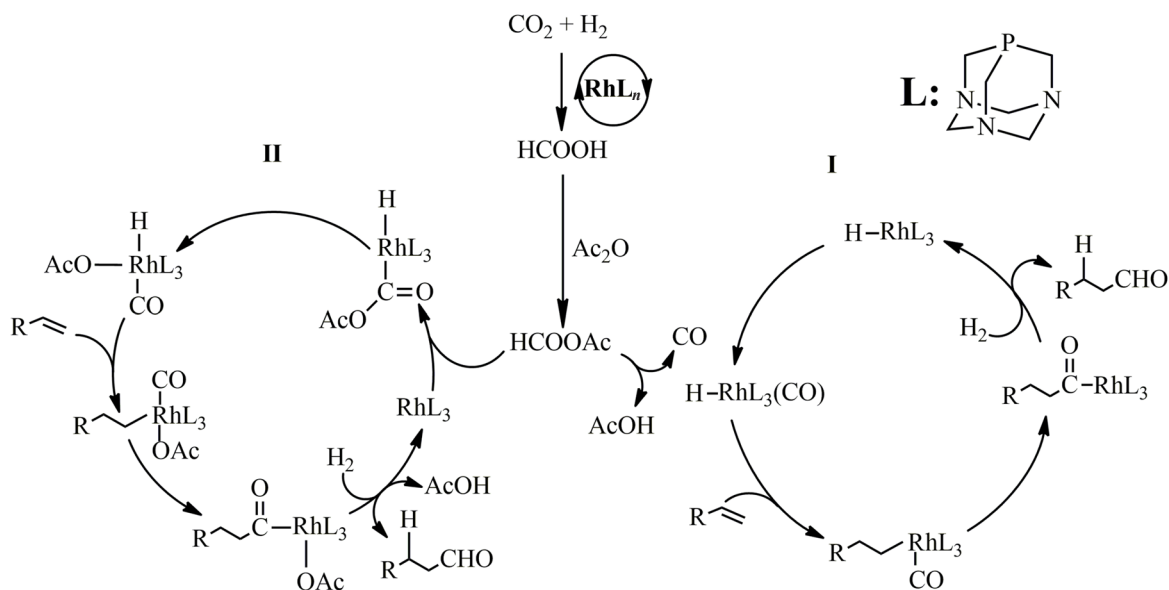
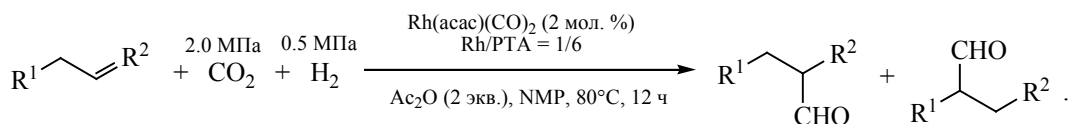


Рис. 5. Возможный механизм гидроформилирования смесью  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  на родиевом катализаторе.

сусной кислоты. В сравнительно мягких условиях различные непредельные субстраты были пре-

вращены в альдегиды с выходами 47–97% за 12 ч (*n*:*изо* до 9:1):



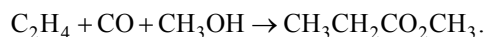
Лиганд ПТА (1,3,5-триаза-7-фосфоадамтан), оказавшийся наиболее эффективным из использованных в работе, показан на рис. 5.

Основываясь на анализе спектров ЯМР, полученных в ходе эксперимента с  $^{13}\text{CO}_2$ , авторы пришли к выводу, что реакция идет по двум различным механизмам, один из которых предполагает взаимодействие олефина с CO и водородом, а другой – прямое участие ангидрида  $\text{HCOOAc}$  в каталитическом цикле (рис. 5).

Завершая обсуждение гидроформилирования, стоит упомянуть также, что в ряде работ для него были успешно использованы системы, где вместо водорода диоксид углерода восстанавливался гидросиланами [167–170]. Такие работы выходят за рамки настоящего обзора, т.к. данные соединения не относятся к продуктам или сырью крупнотоннажной химии.

### Карбонилирование олефинов

Гидрокарбокислирование и алкоксикарбонилирование – синтез карбоновых кислот и сложных эфиров из ненасыщенных субстратов и монооксида углерода – также имеют промышленное значение, в частности, они используются в производстве пропионовой кислоты и метилпропионата [171].



Если бы соответствующие эффективные условия и катализаторы были найдены, использование диоксида углерода вместо CO в данных процессах могло бы сделать их производство более экологичным и экономичным:

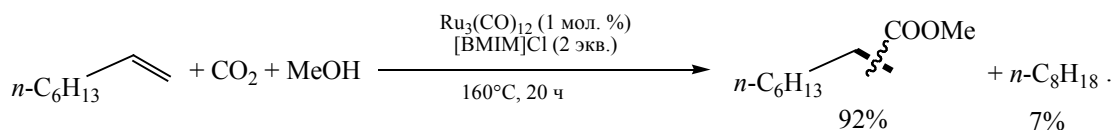
Прямое взаимодействие этилена и  $\text{CO}_2$  в жестких условиях ( $180^\circ\text{C}$  и  $70.0$  МПа) с образованием

пропионовой кислоты было описано еще в 1972 г. [172]. Реакция проходила в присутствии комплекса  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ , а также бромоводородной кислоты в качестве промотора. За 12 ч конверсия этилена составила 91%, при этом помимо пропионовой кислоты (выход 38%) наблюдалось образование этанола (24%) и этилпропионата (11%).

Интерес к данной реакции возобновился в последнее десятилетие в связи с растущей обеспокоенностью проблемами экологии и поисками альтернативных источников сырья для химической промышленности. Так, в работе 2013 года [173] карбоновые кислоты были получены из  $\text{CO}_2$  и соответствующих олефинов с использованием водорода в качестве восстановителя на родиевом катализаторе в присутствии трифенилфосфина и метилиодида. Реакции проводились в уксусной кислоте в менее жестких условиях ( $180^\circ\text{C}$ , 7.0 МПа). Выходы кислот повышались при добавлении *n*-толуолсульфонокислоты. Из циклогексена соответствующая кислота была получена с выходом 92% за 16 ч, соотношение субстрат: родий составляло около 20:1. На начальных этапах реакции зафиксировано обра-

зование циклогексилиодида и циклогексилацетата (последний, по-видимому, образуется из циклогексилиодида и уксусной кислоты, которая служит в системе растворителем). Наличие этих соединений позволило авторам предположить, что в качестве субстратов возможно использовать не только олефины, но и спирты. Данное предположение было экспериментально подтверждено. Хроматографический анализ газовой смеси и эксперименты с изотопно-мечеными соединениями показали, что реакция идет через образование СО по обратной реакции водяного газа.

Вскоре была опубликована работа [174], в которой продемонстрировано, что каталитическая система, содержащая карбонильные комплексы рутения и хлорид-анионы, ранее успешно использованная в гидроформилировании, способна катализировать метоксикарбонилирование олефинов, при этом добавления водорода для восстановления  $\text{CO}_2$  не требовалось. Реакция проходила как в присутствии хлорида лития, так и в среде ионных жидкостей:



Впоследствии система была исследована в условиях проточного реактора [175], при этом  $\text{CO}_2$  находился в сверхкритическом состоянии, что облегчало его взаимодействие с растворенным в ионной жидкости катализатором. В метоксикарбонилировании циклогексена в проточном режиме выход кислоты 77% был достигнут за 90 мин. В стационарных условиях использование сверхкритического  $\text{CO}_2$  также существенно повышало выход целевого продукта по сравнению с субкритическими условиями, исследованными в предыдущей работе.

В дальнейшем [176] было показано, что биметаллические рутений-кобальтовые системы могут быть эффективны в метоксикарбонилировании олефинов при меньших затратах благородного ме-

талла. Наиболее высокий выход в метоксикарбонилировании циклогексена был достигнут при использовании комбинации  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2/\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Содержащая эти комплексы фаза на основе ионной жидкости ([BMIM]Cl) (1-*n*-бутил-3-метилимидазолий хлорид) была активна как минимум в шести последовательных реакциях, при этом выход сложного эфира постепенно снижался с 91 до 73% (условия: 4.0 МПа,  $160^\circ\text{C}$ , 20 ч, субстрат:Со = 1:50, субстрат:Ru = 1:100). При этом интересно, что при отсутствии соединений рутения в системе  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  не катализирует метоксикарбонилирование не только в реакции с  $\text{CO}_2$ , но и в реакции с СО, однако наиболее существенное влияние карбонил кобальта оказывает именно на стадию метоксикарбонилирования: восстановление водорода на ру-

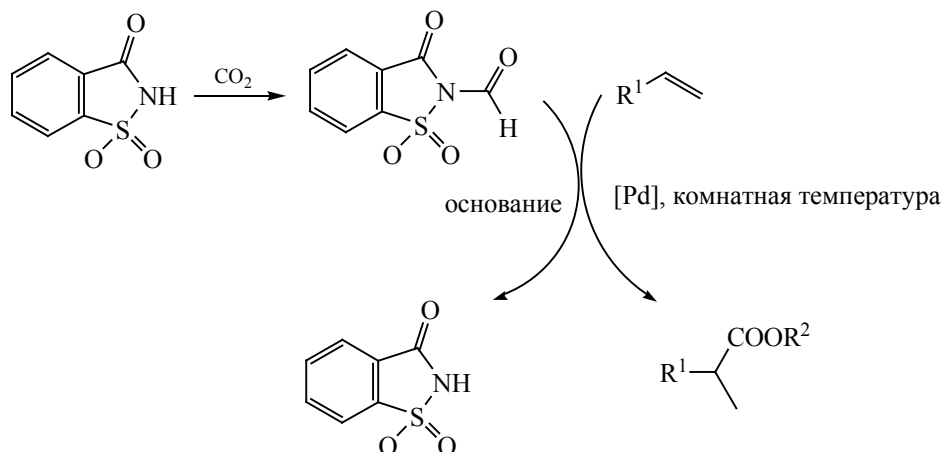


Рис. 6. Карбонилирование олефинов с использованием  $\text{CO}_2$  и N-формилсаркозина.

тенивом комплексе идет практически одинаково в монометаллической рутениевой и биметаллической системах.

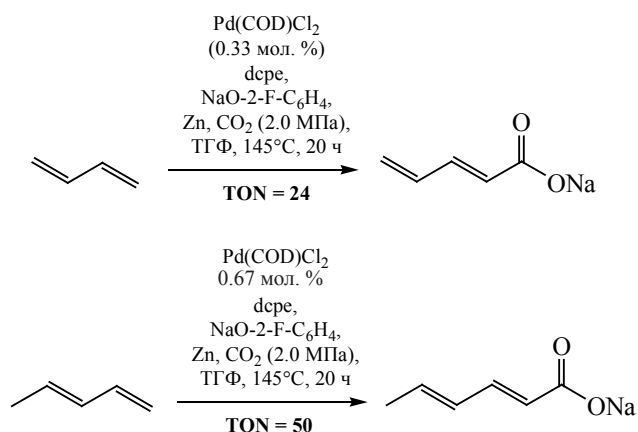
Описан ряд примеров проведения карбонилирования непредельных соединений с участием  $\text{CO}_2$ , где используют такие сильные восстановители как  $\text{Et}_2\text{Zn}$  [177, 178], реактивы Гриньяра [179], металлический марганец [180] или силаны [181], которые трудно было бы задействовать в крупнотоннажном химическом производстве. Интересная система создана в работе [182], где в качестве альтернативного источника карбонильной группы выступал N-формилсаркозин, который образовывался путем связывания  $\text{CO}_2$ , при этом связывающее вещество могло быть использовано многократно (рис. 6). Карбонилирование на палладиевом комплексе проходило с хорошими выходами при комнатной температуре, однако в процессе образования N-формилсаркозина также приходилось использовать водородное соединение кремния для восстановления  $\text{CO}_2$ .

Завершая обсуждение взаимодействия олефинов с диоксидом углерода, нельзя не упомянуть еще одну реакцию – получение акрилатов из этилена и  $\text{CO}_2$ . Акрилаты являются мономерами для полиакрилатов, востребованных материалов, использующихся, в частности, в качестве суперсорбентов [183]. В настоящее время их получают из акриловой кислоты, производимой двухстадийным окислением из пропилена [184]. Реакцию между  $\text{CO}_2$  и этиленом с образованием акриловой кислоты в литературе иногда называют «реакцией

мечты», подразумевая ее атомную эффективность и высокую ценность продукта при доступности реагентов, однако она термодинамически не выгодна, в отличие от реакции образования акрилата [185]. Долгое время исследователям не удавалось создать систему, в которой происходило бы не просто взаимодействие этилена и диоксида углерода на металлоцентре с образованием металлолактонов, а превращение их в акрилаты с восстановлением активного центра, который мог бы работать в следующем каталитическом цикле [184]. Впервые эта задача была решена в 2012 г. [186] с использованием прекурсора  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , бидентатного фосфинового лиганда и *трет*-бутилата натрия в качестве основания (рис. 7), однако процесс переработки  $\text{CO}_2$  и этилена в акрилат натрия не мог быть осуществлен в обычном каталитическом режиме: цикл пришлось разделить на две части, первая из которых – образование никелелактона – происходит под давлением  $\text{CO}_2$  0.6 МПа, а две другие – в отсутствие  $\text{CO}_2$ , поскольку диоксид углерода реагирует с алколятами натрия и таким образом препятствует отделению продукта от никелевого центра. Применение такой «двухчастной» каталитической системы позволило добиться значения  $\text{TON} > 10$ , что на тот момент было значительным достижением.

Вскоре было обнаружено, что использование в качестве оснований фенолятов позволяет проводить данную реакцию в одну стадию [187]. Особенно эффективным оказался орто-фторфенолят натрия: при давлении 0.3 МПа и  $100^\circ\text{C}$  значение

TON в случае его применения составило 107. Активность никелевых катализаторов возрастает с увеличением «bite angle» (геометрический параметр, характеризующий угол между двумя связями металл-лиганд в комплексах металла с бидентатным лигандом) фосфинового лиганда, при этом большой избыток лиганда замедляет реакцию [188]. В 2015 г. была продемонстрирована каталитическая активность комплексов Pd<sup>0</sup> в данной реакции [189]. В реакцию добавляли металлический цинк с целью восстановления палладия из комплекса Pd(COD)Cl<sub>2</sub>, при этом прекурсор (η<sup>5</sup>-Cp)Pd(η<sup>3</sup>-allyl) можно было использовать и без дополнительного восстановителя. Кроме этилена, в соответствующие кислоты на комплексах палладия были преобразованы 1,3-бутадиен и 1,3-пентадиен:



Фосфиновый комплекс Pd<sup>0</sup> Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> был успешно использован в работах [190, 191] без добавления цинка, при этом в качестве основания снова действовал третбутилат натрия. В N-циклогексилпирролидоне за 20 ч при давлении 5.0 МПа (этилен:CO<sub>2</sub> = 1:4) и 145°C было достигнуто значение TON около 500 [190].

Прогресс в данной области продолжается: исследователи синтезируют новые фосфиновые лиганды [192], уточняют понимание механизма реакции при помощи расчетных методов [193, 194], разрабатывают системы разделения продуктов и каталитической смеси для многократного использования [185, 195–198]. Недавно [199] продемонстрирована возможность использования комплексов рутения для получения акрилата натрия с отношением продукт:рутений, превышающим стехиометрическое.

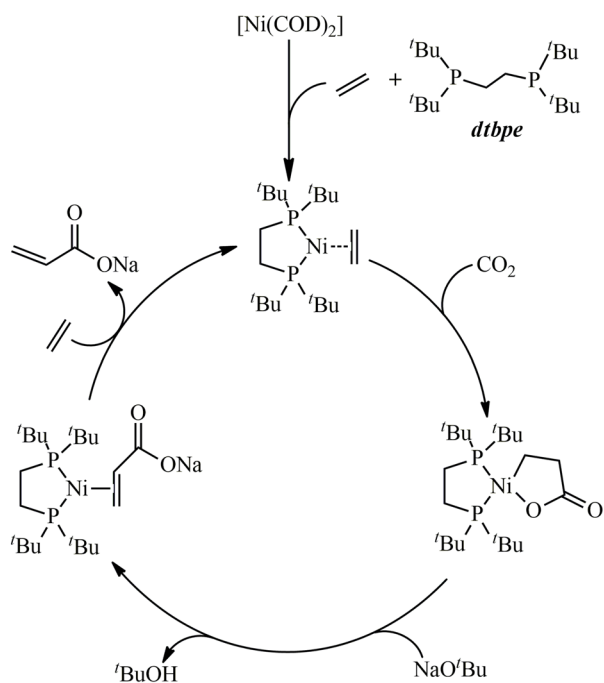


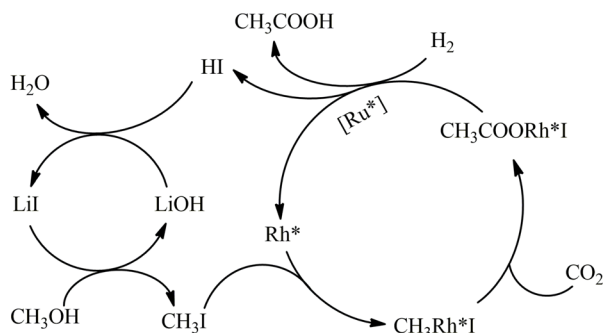
Рис. 7. Процесс переработки CO<sub>2</sub> и этилена в акрилат натрия на никелевом катализаторе.

Изучение каталитической реакции образования производных акриловой кислоты из этилена и диоксида углерода, впервые проведенной менее десяти лет назад, находится на начальной стадии и может принести множество интересных результатов в будущем.

### Карбонилирование спиртов и простых эфиров

Еще одна важная реакция, относящаяся к процессам карбонилирования – карбонилирование метанола – на данный момент является основным способом получения уксусной кислоты. В качестве промышленных катализаторов используются комплексы кобальта, родия и иридия [171, 200]. Данная реакция идет через промежуточное образование метилиодида, который далее взаимодействует с монооксидом углерода на металлоцентре, что в конечном итоге приводит к образованию уксусной кислоты.

Карбонилирование метилиодида под воздействием CO<sub>2</sub> и водорода описано группой японских ученых в 1995 г. [201]. При давлении 8.0 МПа и температуре 240°C монометаллические системы, содержащие карбонил кобальта и карбонил рутения, оказались неактивны в реакции получения



**Рис. 8.** Предполагаемый механизм карбонилирования метанола с использованием биметаллической каталитической системы.

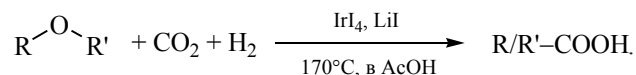
уксусной кислоты, однако при использовании обоих карбониллов одновременно желаемый продукт был получен (TON = 11, расчет на атом рутения). Кроме того, в карбонилировании метилиодида оказалась активна система, содержащая  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  и  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ . Т.к. добавление монооксида углерода не оказывало существенного влияния на ход реакции, авторы предположили, что образование уксусной кислоты протекает через непосредственное внедрение молекулы  $\text{CO}_2$  по связи углерод–металл, а не через промежуточное образование  $\text{CO}$  по обратной реакции водяного газа.

Следующий шаг предполагал поиск условий, в которых метилиодид образовывался бы *in situ* из метанола, как это происходит в промышленных процессах производства уксусной кислоты, и он был сделан в работе Qian et al. [202], где использовались биметаллические родий-рутениевые каталитические системы и LiI в качестве иодсодержащего промотора. Выяснилось, что эффективному протеканию реакции способствует добавление имидазола – в его присутствии в системе  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  значение TOF (рассчитано на родиевый комплекс) увеличивается почти в шесть раз, с 5.5 до 30.8  $\text{ч}^{-1}$  (200°C, 8.0 МПа). Каталитическую систему использовали в пяти последовательных реакциях, при этом ее активность практически не уменьшалась (уксусную кислоту удаляли после каждого цикла отгонкой в вакууме), суммарное значение TON составило более 1000. Предполагается, что рутениевый комплекс способствует гидрированию интермедиата  $\text{CH}_3\text{COORhI}$  (рис. 8). Ранее уже упоминалось, что в работе [173], посвященной

главным образом карбонилированию двойных связей на родий-фосфиновом комплексе, зафиксирована возможность получения высших карбоновых кислот при взаимодействии спиртов с  $\text{CO}_2$  в присутствии иодидов, однако ее авторы предполагали, что в изучаемой ими системе реакция идет через промежуточное образование монооксида углерода. Тем не менее, исходя из собственных наблюдений и в соответствии с представлениями о карбонилировании метилиодида [201], авторы [202] придерживаются точки зрения, что  $\text{CO}_2$  внедряется в связь R-металл напрямую. В частности, они обнаружили, что присутствие имидазола ингибирует восстановление  $\text{CO}_2$  до  $\text{CO}$ , при этом увеличивая эффективность системы в целевой реакции.

Впоследствии, той же группой авторов было опубликовано продолжение данного исследования [203]. Они сконцентрировались на монометаллических родиевых каталитических системах с различными азотсодержащими лигандами. Более эффективным лигандом по сравнению с имидазолом оказался 4-метилимидазол, кроме того, было обнаружено, что хлорид лития является хорошим сокатализатором: в случае использования прекурсора  $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$  он предотвращает образование родиевой черни и позволяет достичь значения TOF 26.2  $\text{ч}^{-1}$  (10.0 МПа,  $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:1$ , 180°C, 15 ч). Эксперименты с изотопно-меченым метанолом показали, что ни один из атомов кислорода в уксусной кислоте – продукте не содержится в исходном метаноле, что подтверждает ранее изложенные представления авторов о механизме реакции.

В качестве субстрата для карбонилирования смесью  $\text{CO}_2$  и водорода были использованы простые эфиры [204], в том числе циклические, такие как ТГФ и тетрагидропиран:



Реакции проводили в присутствии тетраиодида иридия, а также иодида лития. Хлориды кобальта, родия и рутения оказались неэффективны в данной каталитической системе. При 170°C и давлении 7.0 МПа ( $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 5:2$ ) за 16 ч реакции были достигнуты выходы кислот до 70% (субстрат:иридий = 122:1). В тех случаях, где это



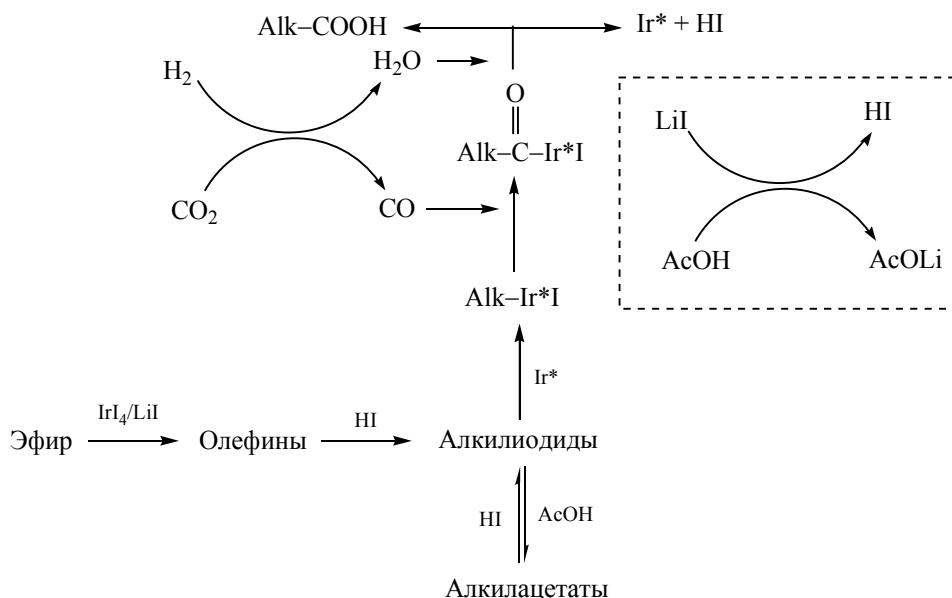


Рис. 9. Механизм карбонилирования простых эфиров смесью CO<sub>2</sub> и водорода.

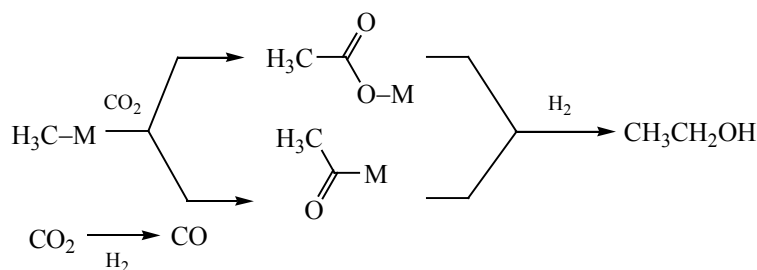


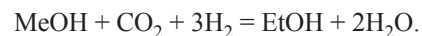
Рис. 10. Возможные пути гомологизации метанола с использованием диоксида углерода, М = металл.

позволяло строение субстрата, образовывались смеси кислот нормального и разветвленного строения, поскольку, как было показано при изучении зависимости состава смеси продуктов от времени, реакция идет с промежуточным образованием двойной связи С=С (рис. 9), к которой впоследствии присоединяется HI с образованием *n*- и *изо*-иодпроизводных. Интересно, что в случае эфиров с длиной алкильных радикалов C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub> наблюдалось также образование кислот с *n*+2 атомами углерода (например, двух бутановых кислот из диэтилового эфира, суммарный выход 20%).

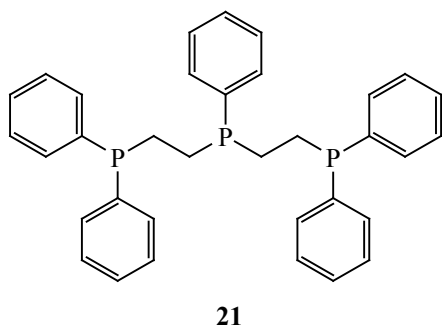
### Гомологизация метанола

Гомологизация метанола – взаимодействие метанола с СО и водородом с образованием этанола –

рассматривается как стадия получения этилена из С<sub>1</sub>-сырья. В этой реакции также возможна замена СО на диоксид углерода:



Группе Tominaga [205] удалось получить этанол по этой реакции с выходами около 30% в биметаллической рутений-кобальтовой каталитической системе в присутствии иодидов щелочных металлов (180°C, 12.0 МПа, CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 1:5, 15 ч). Кроме того, наблюдалось образование СО и метана. Авторы предлагают два возможных пути протекания данной реакции – с участием и без участия СО, образованного по обратной реакции водяного газа (рис. 10). Т.к. при изучении изменения состава реакционной смеси во времени не было обнаружено



21

Рис. 11. Лиганд triphos.

уксусной кислоты или ее производных, предполагается, что основной вклад в данном случае вносит путь с промежуточным образованием СО.

Дальнейшее развитие эта тема получила только в 2019 г. [206], когда путем последовательного перебора каталитических комплексов, растворителей и других условий процесса удалось получить более эффективную систему, функционирующую в более мягких условиях (TOF до  $11 \text{ ч}^{-1}$  на атом рутения,  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ ,  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $160^\circ\text{C}$ , 8.0 МПа,  $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 3:1$ ). Авторы предполагают, что реакция идет посредством каталитического взаимодействия СО и водорода с формирующимся *in situ* метилиодидом, которое приводит к образованию уксусного альдегида, впоследствии восстанавливающегося до этанола. Система была использована пять раз без существенной потери активности, этанол после каждого цикла удалялся вакуумной отгонкой.

Впоследствии той же исследовательской группе [207] удалось получить этанол из диоксида углерода, водорода и метанола при достаточно низкой температуре  $120^\circ\text{C}$  в присутствии монометаллического катализатора  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , промоторов (LiCl и LiI) в ионной жидкости (хлорид 1-бутил-3-метил-имидазолия ( $[\text{BMI}]\text{Cl}$ )). Это первый пример использования ионной жидкости в качестве растворителя в данном процессе. За 15 ч при  $160^\circ\text{C}$  TON по этанолу составило 36.8, при селективности – 51.5 мол. %. Кроме того, катализатор был использован повторно, и суммарное число оборотов реакции по этанолу достигало 180 после пяти циклов. Использование ионной жидкости способствовало регенерации катализатора, позволяя удалять из реакционной среды воду (в вакууме при  $80^\circ\text{C}$ ), которая, как предполагали авторы, отравляла катализатор.

Кроме того, в качестве субстрата в биметаллических системах данного типа может выступать диметиловый эфир [208] и метиларилловые эфиры, а также содержащий аналогичные фрагменты лигнин [209]. Интересно, что в случае диметилового эфира не наблюдается промежуточного образования метилиодида, и авторы предполагают прямое взаимодействие простого эфира с кобальтовым центром [208], тогда как при разложении анизола в условиях реакции метилиодид был обнаружен [209]. Таким образом, для метилметилового и метилфениловых эфиров предполагаются несколько различные механизмы реакции. Для анизола также установлено положительное влияние добавления фосфинового лиганда (наиболее значительное в случае triphos **21**, рис. 11) на выход этанола.

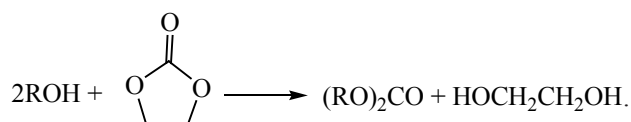
## ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

В этом разделе описаны способы проведения химических реакций с участием  $\text{CO}_2$ , протекающие без понижения степени окисления атомов углерода. Продуктами таких реакций являются линейные, предельные циклические и полимерные органические карбонаты и сополимеры. Важно отметить, что процессы синтеза органических карбонатов на основе  $\text{CO}_2$  в настоящее время имеют промышленное значение [210], что является наглядным примером того, как освоение новых технологий с применением катализа позволяет отказываться от использования токсичных реагентов (например, фосгена) при синтезе органических поликарбонатов в пользу  $\text{CO}_2$ , вместе с тем частично решая проблему вовлечения углекислого газа в переработку.

### Линейные карбонаты

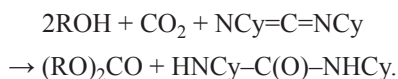
Линейные карбонаты имеют общую формулу  $(\text{RO})_2\text{CO}$ , и к наиболее распространенным и имеющим практическое применение можно отнести диметил-, диэтил- и дифенилкарбонаты. Они применяются в органическом синтезе в качестве электрофильных реагентов для введения карбоксильных групп при получении функциональных материалов [211, 212], и самостоятельно в качестве лубрикантов и растворителей [213, 214], а также для синтеза полимерных соединений [215]. Клас-

сический способ получения линейных насыщенных карбонатов заключается в проведении реакции между фосгеном и метанолом; более современный способ, направленный на получение диметилкарбоната – оксикарбонилирование метанола монооксидом углерода в присутствии кислорода [216, 217]. Альтернативный подход, обеспечивающий косвенное вовлечение  $\text{CO}_2$  в процесс, заключается в проведении трансэтерификации между циклическим карбонатом и моноспиртом, например [218]:



В более поздних исследованиях сообщается о возможности проведения тандемного превращения с участием этиленоксида,  $\text{CO}_2$  и метанола, где сперва образуется этиленкарбонат, и затем он подвергается трансэтерификации со спиртом [219]. В работе [214] приведены основные недостатки перечисленных выше и некоторых других способов синтеза линейных карбонатов.

Исследование прямого взаимодействия между спиртами и  $\text{CO}_2$  представляет особый интерес:



Реакция обладает высоким потенциалом с точки зрения возможности создания экономичных и экологичных процессов, поскольку использование этиленоксида и формирование полиолов в этом случае исключено. Было показано, что реакцию способны катализировать алкоксилаты ниобия  $[\text{Nb}(\text{OCH}_3)_5]_2$  [220, 221], олова [222–224], титана [225, 226] и других металлов [220, 227], причем в довольно мягких условиях (до  $150^\circ\text{C}$  и  $1.0 \text{ МПа CO}_2$ ). Исследование механизма на примере реакции, катализируемой  $[\text{Nb}(\text{OCH}_3)_5]_2$ , позволило установить, что ключевой стадией реакции является образование полукарбонатов: сперва димерный комплекс ниобия диссоциирует, и формирующийся мономерный фрагмент взаимодействует с  $\text{CO}_2$  с получением полукарбоната **22**, который, в свою очередь, при нагревании в присутствии спирта разлагается с выделением исходного алкокси-ком-

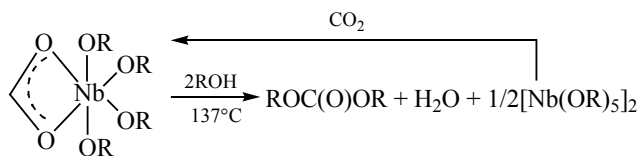
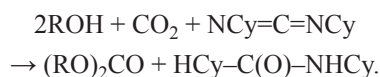


Рис. 12. Образование полукарбоната **22** и его взаимодействие со спиртом.

плекса и основного продукта – диалкилкарбоната (рис. 12).

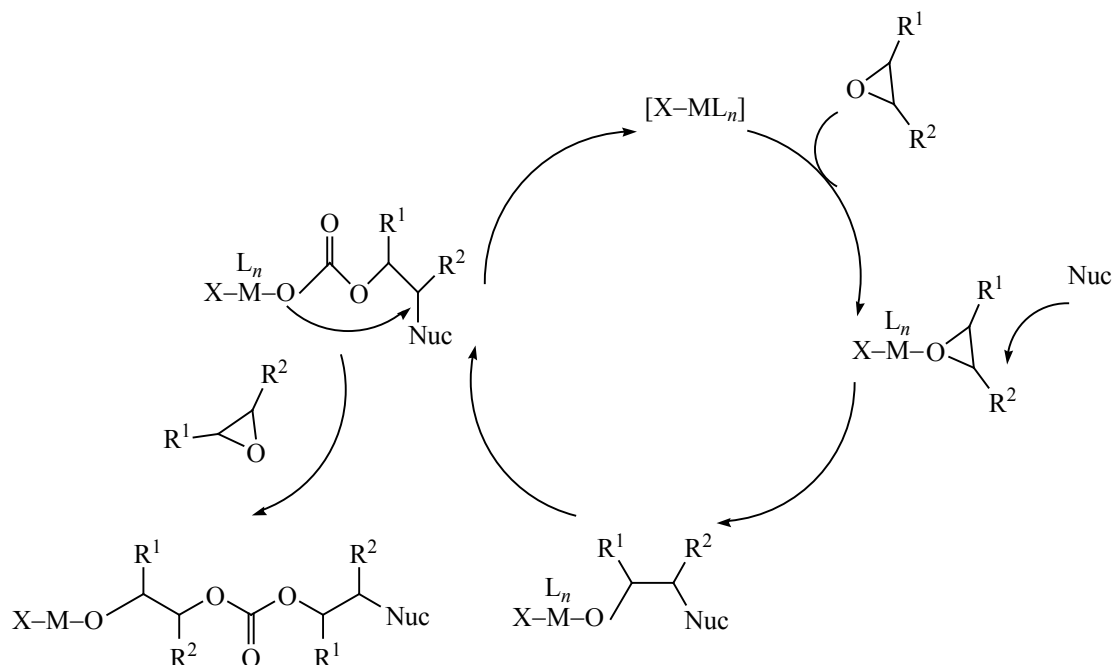
Однако, отмечается, что при достижении равновесия реакция прекращается из-за разложения катализатора выделяющейся водой. В качестве органического промотора – «поглотителя» воды – предложено использовать дициклогексилкарбодимид [228]:



Данная реакция осуществима в мягких условиях (ниже  $70^\circ\text{C}$ ), и селективность по диалкилкарбонату достигала 99% при высокой конверсии спирта. Промотор при этом количественно переходит в гидратированную форму; из реакционной среды он может быть выделен фильтрацией и затем регенерирован. В статье [214] описано использование других обезвоживающих агентов: ортоэфиров, молекулярных сит, ацеталей и реагента Мицунобу (компоненты – трифенилфосфин и диэтиловый эфир азодикарбоновой кислоты ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CN}=\text{NCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ )). В целом, процедура синтеза и регенерации гомогенных катализаторов трудоемка, также они обладают высокой чувствительностью к воде, что на данный момент ограничивает коммерциализацию подхода. Альтернативные способы получения линейных карбонатов на основе  $\text{CO}_2$ , включающие трансэтерификацию метанола с этиленкарбонатом (коммерциализован [214]) или использование мочевины в качестве активной формы  $\text{CO}_2$  [229]) на данный момент принято считать более предпочтительными.

### Циклические карбонаты

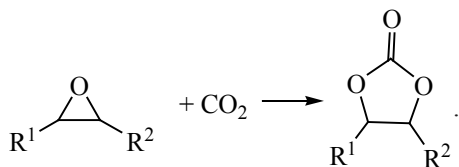
Распространенные циклические карбонаты – этиленкарбонат, пропиленкарбонат, бутиленкар-



**Рис. 13.** Механизм раскрытия эпоксидного цикла при синтезе циклических карбонатов с использованием CO<sub>2</sub>; М – Льюисовский или Бренстедовский кислотный центр.

бонат, циклогексенкарбонат и стиролкарбонат в настоящее время производятся промышленностью и применяются в качестве апротонных растворителей, заменяющих ДМФА, ДМСО, N-метилпироллидон и гексаметилфосфортриамид [230], электролитов для литий-ионных батарей [231], пестицидов, косметики и красок [232], прекурсоров для получения полимеров и ациклических карбонатов [233].

Самый распространенный способ прямого получения циклических карбонатов из CO<sub>2</sub> основан на взаимодействии углекислого газа с эпоксидами (реакция циклоприсоединения):



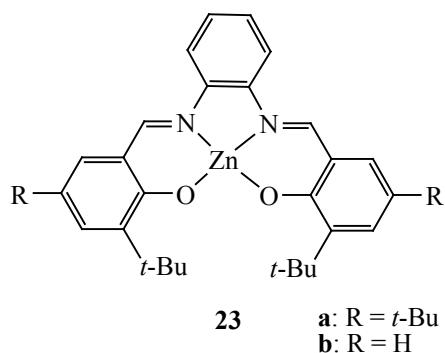
В общем виде механизм раскрытия цикла может быть представлен следующим образом (рис. 13).

Примерами промышленно используемых катализаторов процесса синтеза циклических карбо-

натов являются такие соли как Et<sub>4</sub>NBr и KI, при этом продукт реакции используется и в качестве растворителя. При рециркуляции эти соли, благодаря высокой растворимости в циклических карбонатах, не склонны образовывать осадки при концентрировании растворов. Так, Dow Chemical и Shell запатентовали KI как катализатор получения этиленкарбоната в жестких условиях – при 190°C и 1.3 МПа CO<sub>2</sub> [234]. В процессе получения пропиленкарбоната с использованием KI достигается 99% конверсия оксида пропилена при 120°C и 3.0 МПа за 5 ч.

В обзоре [235] сообщается, что различные соли Fe, Sn, Ni, Na, Ca, Zn, Cu, Ru, Pd, Co и Re в комбинации с аминами, фосфинами и гетерополикислотами также способны катализировать циклоприсоединение CO<sub>2</sub> к эпоксидам; пиридин-2-карбоксилат цинка и [(heptyl)<sub>4</sub>N]<sub>6</sub>[α-SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>M], (heptyl = гептил, М = атом металла) – редкие примеры гомогенных каталитических систем, не имеющих в составе галоген-анионов [236].

Фталоцианиновые комплексы и комплексы с «salen»-лигандами (salen = N,N'-этиленбис(салицилимин) и его структурные аналоги), например,

Рис. 14. Строение комплекса **23**.

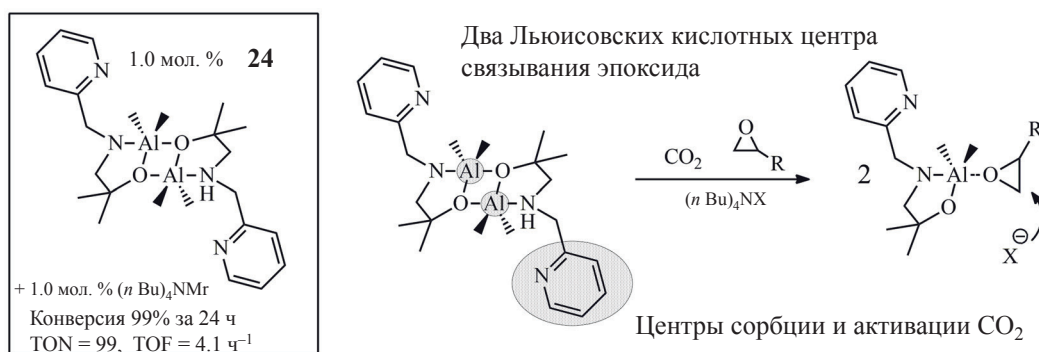
цинковый комплекс **23**, изображенный на рис. 14, в совокупности с галогенидсодержащими сокатализаторами зарекомендовали себя как высокоактивные в циклоприсоединении  $\text{CO}_2$  системы. Значения TON составляют от 24.8 до 2360, TOF – от 0.98 до 5250  $\text{ч}^{-1}$ . Наиболее активны комплексы алюминия и хрома, несколько менее активны соединения на основе цинка, никеля, кобальта, рутения, железа и других металлов.

В недавних обзорах [235, 237–239] систематизированы сведения о разработанных и исследованных в реакции циклоприсоединения  $\text{CO}_2$  к эпоксидам каталитических системах. Среди наиболее эффективных лигандов для каталитических систем на основе Al, Zn, Co и Fe выделены порфирины, «salen»-лиганды и фенолятные лиганды. Мультиатомные цинковые и алюминиевые комплексы с «salen»-лигандами, по мнению авторов обзо-

ра [235], обладают наибольшей каталитической активностью. Система на основе алюминия **24** (рис. 15) с добавкой  $(n\text{Bu})_4\text{NBr}$  1:1 позволяет проводить реакцию даже при комнатной температуре и при давлении  $\text{CO}_2$  в 1 атм, с TON 99 и TOF 4.1  $\text{ч}^{-1}$ , что стало одним из лучших показателей среди систем такого типа [240]. Авторами был сделан вывод, что наличие пиридиновых заместителей способствует захвату молекул  $\text{CO}_2$  и повышению его локальной концентрации в окружении атомов алюминия, что и позволяет проводить реакцию при атмосферном давлении.

В более жестких условиях и при повышенных концентрациях реагентов комплекс Al[аминотрис(фенолят)] проявил очень высокую активность в реакции циклоприсоединения  $\text{CO}_2$  к циклогексеноксиду, TOF равен 24000  $\text{ч}^{-1}$  при 90°C и 1.0 МПа  $\text{CO}_2$ . С применением катализатора **25** (рис. 16) достигнута частота оборотов реакции в 36000  $\text{ч}^{-1}$  в аналогичных условиях [241]. Однако, как отмечалось выше, успешный катализ системами такого типа также возможен лишь при использовании полярных агентов (сокатализаторов), таких как  $\text{NBu}_4\text{Br}$ .

Авторы работы [242] синтезировали гомогенные катализаторы **26** и **27** на основе комплексов Ni и Zn с тетрафенилпорфиринами, модифицированными триметиламонийбромидными фрагментами по атому азота (рис. 17). Металлоцентр выполнял роль Льюисовского кислотного центра, а бромидная группа – роль нуклеофильного активатора, что облегчало активацию эпоксида. В от-

Рис. 15. Взаимодействие комплекса **24** с эпоксидом.

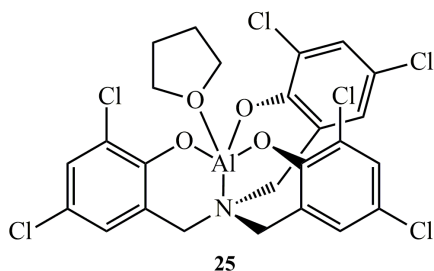
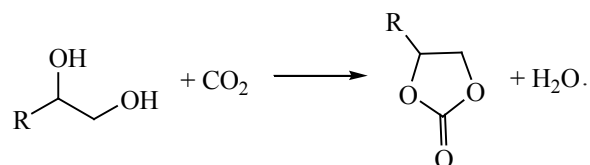


Рис. 16. Структура комплекса 25.

существование сокатализатора реакции превращения активированных эпоксидов (глицидол, эпихлоргидрин, 1,2-эпокси-3-феноксипропан) ТОН достигал 70000, а добавка тетрабутиламмонийбромида повышала показатель ТОН до  $1.3 \times 10^6$  с ТОФ  $370000 \text{ ч}^{-1}$ . Никелевый комплекс после реакции был выделен и успешно использован в 4 рециклах в реакции фиксации  $\text{CO}_2$  глицидолом.

Помимо реакций циклоприсоединения  $\text{CO}_2$  к эпоксидам и трансэтерификации между диолами и диметилкарбонатом [243–245], существуют другие способы получения циклических карбонатов с участием диоксида углерода. Разница заключается в типе исходного реагента. Например, циклические карбонаты могут быть получены на основе галогидринов [246, 247], карбоксилированием пропаргиловых спиртов [248–250], и по реакции между циклическими кеталами с сверхкритическим  $\text{CO}_2$  [251]. Прямая реакция между полиолами и  $\text{CO}_2$  рассматривается как еще один перспективный путь

к прямому получению циклических карбонатов на основе доступных и возобновляемых реагентов, что подробно рассмотрено в обзоре [238]. Однако, для реакции характерны термодинамические и кинетические ограничения из-за образования воды в качестве одного из продуктов [252]:



Для преодоления проблем было предложено использование дегидратирующих добавок, и в целом подходы к проведению реакции аналогичны тем, что используют для реакций между моноспиртами и  $\text{CO}_2$  при синтезе линейных карбонатов. Несмотря на то, что предложено достаточно много каталитических систем на основе щелочных металлов, аммонийных солей, ионных жидкостей, оксидов и комплексов металлов [253–255], успешное проведение процесса и его переход к коммерческой реализации на текущий момент невозможен из-за ряда ограничений: низкая активность катализаторов или низкая селективность реакции, потребность в наличии соразвителя и эквимольного количества дегидратирующего агента, высокие температуры и давления. В качестве одного из возможных решений предложен процесс на основе взаимодействия  $\text{CO}_2$  с мочевиной, которую рассматривают

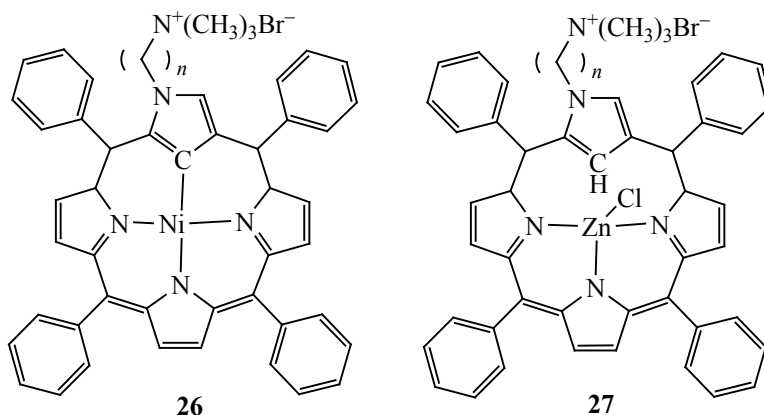


Рис. 17. Структура катализаторов на основе тетрафенилпорфирина.

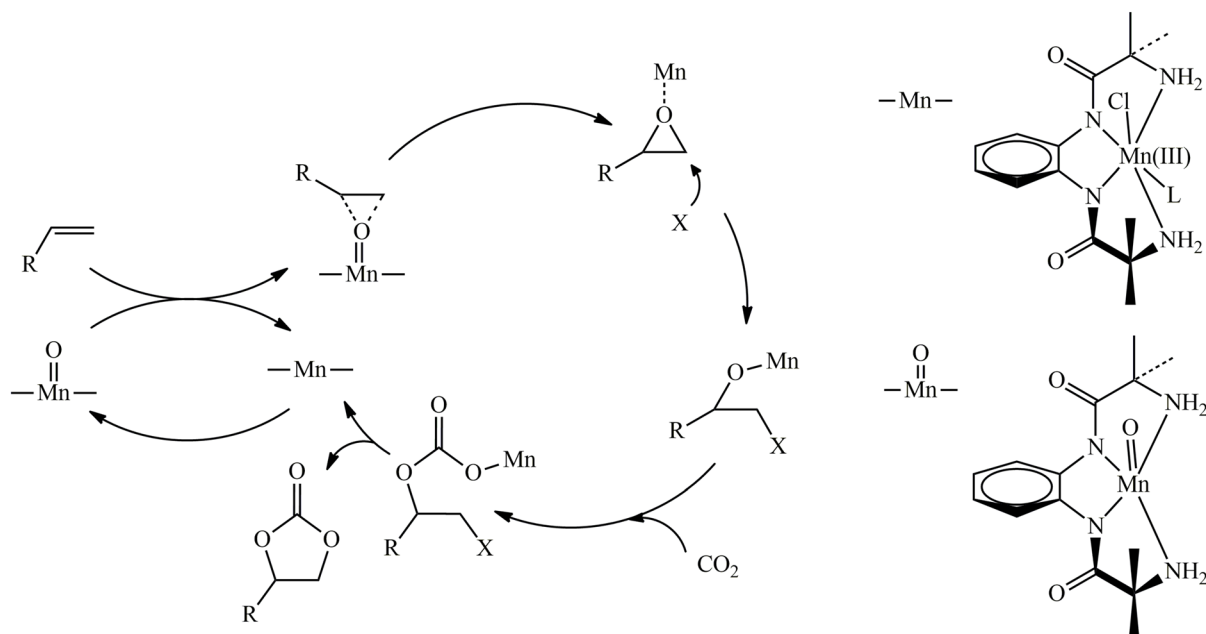


Рис. 18. Предполагаемый механизм образования циклических карбонатов из алкена и  $\text{CO}_2$  в присутствии марганцевого катализатора [263].

как активированную форму диоксида углерода [210, 256–258]. Образующийся в реакции аммиак можно вновь превратить в мочевины для использования в следующем реакционном цикле.

Тандемное превращение олефинов в циклические карбонаты также представляет определенный интерес, поскольку оно позволяет избежать одной из технологических стадий, направленных на выделение интермедиата [259]. Интермедиаты в тандемных процессах такого типа это, как правило, эпоксины либо галогидрины. Для проведения превращения требуется использование окислителей, таких как кислород, пероксид водорода, третбутилгидропероксид. Недавние обзоры [260–262] посвящены систематизации тандемных процессов и применяемых для их реализации каталитических систем. Приведены сведения об использовании одно- и мультикомпонентных каталитических систем, которые могут как содержать переходные металлы (Ti, Mn, Re, Cr, Mo, Co, благородные металлы Au, Ru, Pd, Pt, а также лантаниды) так и не содержать их (четвертичные аммонийные соли, галогенсодержащие ионные жидкости). Компоненты каталитических систем отвечают за протекание последовательных стадий, как было, например, по-

казано для системы на основе комплекса марганца(III) с амидо-аминными лигандами и тетрабутиламмонийбромидом в работе [263] (рис. 18).

В качестве окислителя был использован третбутилгидропероксид (ТБГП), в качестве сокатализатора – тетрабутиламмония бромид (ТБАБ). При соотношении катализатор/ТБАБ/алкен = 1:2:500, при давлении  $\text{CO}_2$  в 1.7 МПа, 1.5-кратном избытке окислителя к субстрату и температуре  $80^\circ\text{C}$  в сухом ацетонитриле за 6 ч выход стиролкарбоната составил 34%, TON = 170.

Как отмечается авторами [262], особую актуальность имеет вопрос создания не бикомпонентных, а однокомпонентных мультифункциональных каталитических систем для фотокаталитических и электрокаталитических процессов one-pot взаимодействия олефинов с  $\text{CO}_2$ .

### Поликарбонаты

Полимерные материалы, включающие карбонатные фрагменты, обладают рядом полезных свойств, таких как прочность, бесцветность и прозрачность, износостойкость, хорошие электроизолирующие свойства, к тому же, их легко фор-

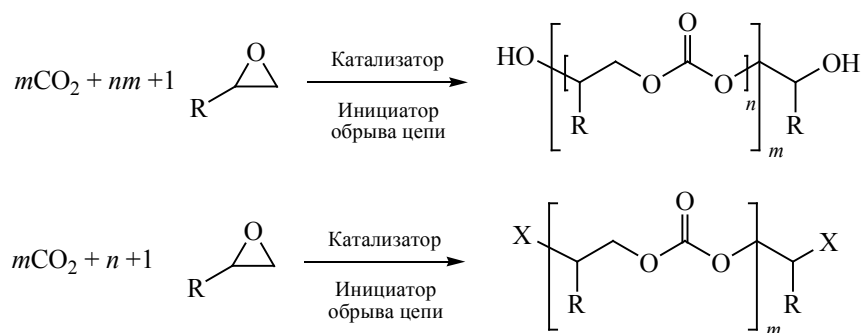


Рис. 19. Типы поликарбонатов.

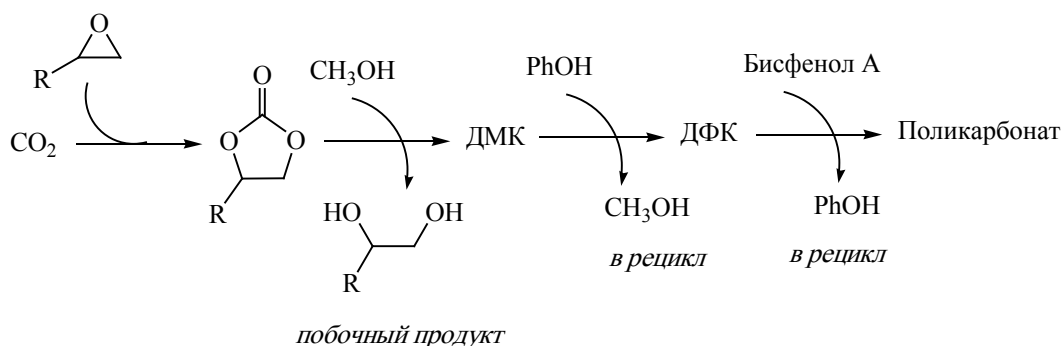


Рис. 20. Схема получения ароматических поликарбонатов.

мовать и окрашивать. Благодаря этим качествам, они широко применяются в электронике, для получения оптических материалов, для остекления и покрытия, в производстве автозапчастей, товаров для здоровья и медицины [264, 265]. Традиционно ключевая стадия получения поликарбонатов – сополимеризация бисфенола А с фосгеном [266].

Алкилполикарбонаты, получаемые на основе  $\text{CO}_2$ , также обладают рядом функциональных свойств и биоразлагаемостью [267]. Реакция сополимеризации  $\text{CO}_2$  с эпоксидом известна уже более 60 лет, с того момента, как было впервые описано взаимодействие  $\text{CO}_2$  с пропиленоксидом, катализируемое диэтилцинком в воде [268]. Ранние исследования процесса полимеризации  $\text{CO}_2$  с эпоксидами представлены в обзоре [269]. В последние десятилетия были созданы и исследованы многочисленные гомогенные каталитические системы, среди которых наиболее активными и селективными являются системы на основе комплексов кобальта, хрома, железа и алюминия с salen-лигандами, и макромолекулярными порфириновыми и фталоцианиновыми лигандами [270, 271]. Часто для по-

вышения активности требуются сокатализаторы – например, 4-диметиламинопиридин, N-метилимидазол (нейтральные), бис(трифенилфосфин)иминий хлорид и бис(трифенилфосфин)иминий азид (ионные). Разрабатываются бифункциональные системы с использованием лиганда с ковалентно закрепленной функциональной группой, выполняющей роль нуклеофильного сокатализатора.

В результате сополимеризации  $\text{CO}_2$  с эпоксидами возможно получение продуктов как со статистическим чередованием звеньев (поли(эфиркарбонат)), так и продуктов с исключительно карбонатными фрагментами (поликарбонаты) (рис. 19).

Получение ароматических поликарбонатов – класса наиболее востребованных и распространенных термопластиков – с использованием  $\text{CO}_2$  возможно по непрямому пути с вовлечением диметилкарбоната (рис. 20, ДМК = диметилкарбонат, ДФК = дифенилкарбонат) [272].

Олигомерные эфиркарбонаты (< 20000 г/моль), имеющие терминальные гидроксильные группы,



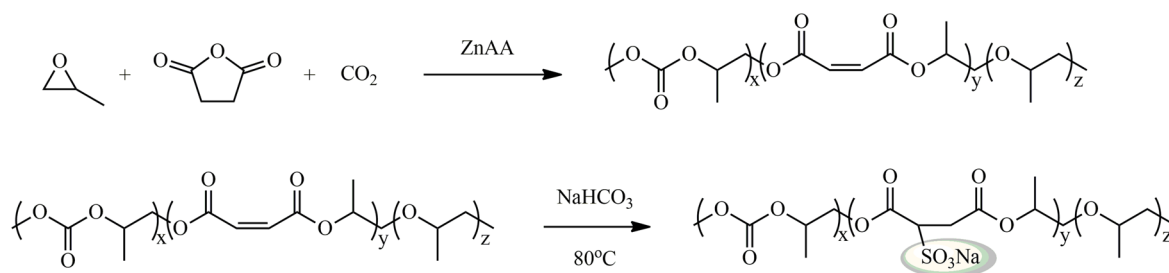


Рис. 21. Примеры модификации поликарбонатов.

находят применение в качестве «блоков» при получении полиуретанов [273, 274]. В процесс сополимеризации  $\text{CO}_2$  с эпоксидами могут быть вовлечены различные сополимеры, в результате чего получаемые материалы обладают набором дополнительных функциональных свойств, что открывает возможность их дальнейшей модификации [267], как, например, показано на рис. 21, где полимерному материалу были заданы гидрофильные свойства.

Для получения поликарбонатов предпринимаются попытки использовать и возобновляемые материалы в качестве строительных блоков. Например, в работе [275] был получен циклический карбонат на основе d-ксилозы и проведена его полимеризация в присутствии  $\text{Cr}(\text{salen})\text{Cl}$ -катализатора и каталитических добавок бис(трифенилфосфин)иминий хлорида и тетраалкиламмониевых солей.

О способах получения широкого круга функционализированных циклических карбонатов и полимеров на их основе, их свойствах и потенциальном применении подробно сообщается в обзоре [233].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение, следует отметить повышенный интерес исследователей к переработке  $\text{CO}_2$  в условиях гомогенного катализа, который закономерно приводит к инновационным и перспективным результатам. Некоторые такие процессы уже коммерциализованы: это получение карбонатов и поликарбонатов из  $\text{CO}_2$  и эпоксидов. В других исследованиях были достигнуты высокие показатели активности, которые в будущем могут послужить основанием для промышленного внедрения данных процессов. В первую очередь, это гидриро-

вание  $\text{CO}_2$  до муравьиной кислоты. Изучение третьих, таких как получение спиртов и акрилатов, до настоящего времени давало более скромные результаты, тем не менее, в этих сферах также отмечается прогресс, который, вероятно, приведет к созданию новых более эффективных каталитических систем.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2021-1363) / The authors acknowledge the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation for financial support (Agreement № 075-15-2021-1363).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Максимов А.Л. является главным редактором, Караханов Э.А. – членом редакционной коллегии журнала «Нефтехимия»; в остальном авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Горбунов Дмитрий Николаевич, к.х.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1603-8957>

Ненашева Мария Владимировна, аспирант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0770-8277>

Теренина Мария Владимировна, к.х.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4336-9786>

Кардашева Юлия Сергеевна, к.х.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6580-1082>

Кардашев Сергей Викторович, к.х.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1818-7697>

Наранов Евгений Русланович, к.х.н., н.с.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3815-9565>

Бугаев Арам Лусегенович, к.х.н., с.н.с, ORCID:  
<https://orcid.org/0000-0001-8273-2560>

Солдатов Александр Владимирович, д.х.н.,  
проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8411-0546>

Максимов Антон Львович, д.х.н., проф., член-  
корр. РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hope A.P., Canty T.P., Salawitch R.J., Tribett W.R., Bennett B.F. Forecasting global warming, in paris climate agreement: beacon of hope // Cham: Springer. 2017. P. 51–113. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-46939-3\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-46939-3_2)
2. International Energy Agency. CO<sub>2</sub> emissions. <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2021/co2-emissions> (accessed November 23, 2021).
3. The Intergovernmental Panel on Climate Change. AR6 Climate Change 2021: The physical science basis. URL: <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/> (accessed November 23, 2021).
4. Arent D.J., Wise A., Gelman R. The status and prospects of renewable energy for combating global warming // Energy Economics. 2011. V. 33. P. 584–593. <https://doi.org/10.1016/j.eneco.2010.11.003>
5. Pérez-Fortes M., Bocin-Dumitriu A., Tzimas E. CO<sub>2</sub> utilization pathways: techno-economic assessment and market opportunities // Energy Procedia. 2014. V. 63. P. 7968–7975. <https://doi.org/10.1016/J.EGY-PRO.2014.11.834>
6. Kolbe H. Ueber Synthese der Salicylsäure // Annal. Chem. Und Pharm. 1860. V. 113. P. 125–127. <https://doi.org/10.1002/jlac.18601130120>
7. Liu Q., Wu L., Jackstell R., Beller M. Using carbon dioxide as a building block in organic synthesis // Nat. Commun. 2015. V. 6. P. 5933. <https://doi.org/10.1038/ncomms6933>
8. Leitner W., Schmitz M. Concluding remarks: carbon dioxide utilization: where are we now? ... and where are we going? // Faraday Discuss. 2021. V. 230. P. 413–426. <https://doi.org/10.1039/D1FD00038A>
9. Aresta M., Dibenedetto A., Angelini A. Catalysis for the valorization of exhaust carbon: from CO<sub>2</sub> to chemicals, materials, and fuels. Technological Use of CO<sub>2</sub> // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 1709–1742. <https://doi.org/10.1021/cr4002758>
10. Kovačič Ž., Likožar B., Huš M. Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction: a review of ab initio mechanism, kinetics, and multiscale modeling simulations // ACS Catal. 2020. V. 10. P. 14984–15007. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02557>
11. Nahar S., Zain M., Kadhun A., Hasan H., Hasan Md. Advances in photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with water: a review // Materials. 2017. V. 10. P. 629. <https://doi.org/10.3390/ma10060629>
12. Li K., An X., Park K.H., Khraisheh M., Tang J. A critical review of CO<sub>2</sub> photoconversion: Catalysts and reactors // Catal. Today. 2014. V. 224. P. 3–12. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.12.006>
13. Reutemann W., Kieczka H. Formic acid // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. P. 14–33. [https://doi.org/10.1002/14356007.a12\\_013.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a12_013.pub2)
14. Eppinger J., Huang K.-W. Formic acid as a hydrogen energy carrier // ACS Energy Letters. 2017. V. 2. P. 188–195. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.6b00574>
15. Aresta M., Dibenedetto A. Carbon dioxide fixation into organic compounds // Carbon dioxide recovery and utilization. Dordrecht: Springer Netherlands, 2003. P. 211–260. [https://doi.org/10.1007/978-94-017-0245-4\\_9](https://doi.org/10.1007/978-94-017-0245-4_9)
16. Inoue Y., Izumida H., Sasaki Y., Hashimoto H. Catalytic fixation of carbon dioxide to formic acid by transition-metal complexes under mild conditions // Chem. Lett. 1976. V. 5. P. 863–864. <https://doi.org/10.1246/cl.1976.863>
17. Jessop P.G., Joó F., Tai C.-C. Recent advances in the homogeneous hydrogenation of carbon dioxide // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. P. 2425–2442. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.05.019>
18. Drees M., Cokoja M., Kühn F.E. Recycling CO<sub>2</sub>? computational considerations of the activation of CO<sub>2</sub> with homogeneous transition metal catalysts // ChemCatChem. 2012. V. 4. P. 1703–1712. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200145>
19. Cokoja M., Bruckmeier C., Rieger B., Herrmann W.A., Kühn F.E. Transformation of carbon dioxide with homogeneous transition-metal catalysts: a molecular solution to a global challenge? // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 8510–8537. <https://doi.org/10.1002/anie.201102010>
20. Piccirilli L., Lobo Justo Pinheiro D., Nielsen M. Recent progress with pincer transition metal catalysts for sustainability // Catalysts. 2020. V. 10. P. 773. <https://doi.org/10.3390/catal10070773>
21. Klankermayer J., Wesselbaum S., Beydoun K., Leitner W. Selective catalytic synthesis using the combination of carbon dioxide and hydrogen: catalytic chess at the interface of energy and chemistry // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 7296–7343. <https://doi.org/10.1002/anie.201507458>

22. Federsel C., Jackstell R., Beller M. State-of-the-art catalysts for hydrogenation of carbon dioxide // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. P. 6254–6257. <https://doi.org/10.1002/anie.201000533>
23. Zhang X., Cao Y., Chen Q., Shen C., He L. Recent progress in homogeneous reductive carbonylation of carbon dioxide with hydrogen // *Acta Physico Chimica Sinica.* 2020. V. 37. 2007052. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB202007052>
24. Puerta-Oteo R., Hölscher M., Jiménez M.V., Leitner W., Passarelli V., Pérez-Torrente J.J. Experimental and theoretical mechanistic investigation on the catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation to formate by a carboxylate-functionalized bis(*N*-heterocyclic carbene) zwitterionic iridium(I) compound // *Organometallics.* 2018. V. 37. P. 684–696. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00509>
25. Wang W.-H., Hime Y. Recent advances in transition metal-catalysed homogeneous hydrogenation of carbon dioxide in aqueous media // *Hydrogenation, InTechOpen.* 2012. P. 249–268. <https://doi.org/10.5772/48658>
26. Wang W.-H., Feng X., Bao M. Transformation of CO<sub>2</sub> to formic acid or formate with homogeneous catalysts, in *Transformation of carbon dioxide to formic acid and methanol.* Singapore: Springer. 2018. P. 7–42. [https://doi.org/10.1007/978-981-10-3250-9\\_2](https://doi.org/10.1007/978-981-10-3250-9_2)
27. Kumar A., Gao C. Homogeneous (de)hydrogenative catalysis for circular chemistry – using waste as a resource // *ChemCatChem.* 2021. V. 13. P. 1105–1134. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001404>
28. Fujita E., Muckerman J.T., Himeda Y. Interconversion of CO<sub>2</sub> and formic acid by bio-inspired Ir complexes with pendent bases // *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* 2013. V. 1827. P. 1031–1038. <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2012.11.004>
29. Lindner E., Keppeler B., Wegner P. Catalytic hydrogenation of carbon dioxide with the cationic bis(chelate) rhodium complex [Rh(P–O)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>] // *Inorg. Chim. Acta.* 1997. V. 258. P. 97–100. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(96\)05497-7](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(96)05497-7)
30. Yin C., Xu Z., Yang S.-Y., Ng S.M., Wong K.Y., Lin Z., Lau C.P. Promoting effect of water in ruthenium-catalyzed hydrogenation of carbon dioxide to formic acid // *Organometallics.* 2001. V. 20. P. 1216–1222. <https://doi.org/10.1021/om000944x>
31. Lau C.P., Chen Y.Z. Hydrogenation of carbon dioxide to formic acid using a 6,6'-dichloro-2,2'-bipyridine complex of ruthenium, *cis*-[Ru(6,6'-Cl<sub>2</sub>bpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1995. V. 101. P. 33–36. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(95\)00068-2](https://doi.org/10.1016/1381-1169(95)00068-2)
32. Himeda Y., Onozawa-Komatsuzaki N., Sugihara H., Arakawa H., Kasuga K. Half-sandwich complexes with 4,7-dihydroxy-1,10-phenanthroline: water-soluble, highly efficient catalysts for hydrogenation of bicarbonate attributable to the generation of an oxyanion on the catalyst ligand // *Organometallics.* 2004. V. 23. P. 1480–1483. <https://doi.org/10.1021/om030382s>
33. Himeda Y., Onozawa-Komatsuzaki N., Sugihara H., Kasuga K. Simultaneous tuning of activity and water solubility of complex catalysts by acid–base equilibrium of ligands for conversion of carbon dioxide // *Organometallics.* 2007. V. 26. P. 702–712. <https://doi.org/10.1021/om060899e>
34. Hull J.F., Himeda Y., Wang W.-H., Hashiguchi B., Periana R., Szalda D.J., Muckerman J.T., Fujita E. Reversible hydrogen storage using CO<sub>2</sub> and a proton-switchable iridium catalyst in aqueous media under mild temperatures and pressures // *Nat. Chem.* 2012. V. 4. P. 383–388. <https://doi.org/10.1038/nchem.1295>
35. Ocansey E., Darkwa J., Makhubela B.C.E. Chiral-at-metal: iridium(III) tetrazole complexes with proton-responsive P–OH groups for CO<sub>2</sub> hydrogenation // *Front. Chem.* 2020. V. 8. P. 591353. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.591353>
36. Ocansey E., Darkwa J., Makhubela B.C.E. Pd-phosphite and Pd–Pd tetrazolyl paddlewheel complexes as catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation // *Inorg. Chim. Acta.* 2021. V. 523. P. 120389. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120389>
37. Tanaka R., Yamashita M., Nozaki K. Catalytic hydrogenation of carbon dioxide using Ir(III)–pincer complexes // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 14168–14169. <https://doi.org/10.1021/ja903574e>
38. Filonenko G.A., Conley M.P., Copéret C., Lutz M., Hensen E.J.M., Pidko E.A. The impact of metal–ligand cooperation in hydrogenation of carbon dioxide catalyzed by ruthenium PNP pincer // *ACS Catal.* 2013. V. 3. P. 2522–2526. <https://doi.org/10.1021/cs4006869>
39. Filonenko G.A., Hensen E.J.M., Pidko E.A. Mechanism of CO<sub>2</sub> hydrogenation to formates by homogeneous Ru–PNP pincer catalyst: from a theoretical description to performance optimization // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. P. 3474–3485. <https://doi.org/10.1039/C4CY00568F>
40. Filonenko G.A., van Putten R., Schulpen E.N., Hensen E.J.M., Pidko E.A. Highly efficient reversible hydrogenation of carbon dioxide to formates using a ruthenium PNP-pincer catalyst // *ChemCatChem.* 2014. V. 6. P. 1526–1530. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402119>
41. Schmeier T.J., Dobereiner G.E., Crabtree R.H., Hazari N. Secondary coordination sphere interactions facilitate the insertion step in an iridium (III) CO<sub>2</sub> reduction catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 9274–9277. <https://doi.org/10.1021/ja2035514>
42. Langer R., Diskin-Posner Y., Leitus G., Shimon L.J.W., Ben-David Y., Milstein D. Low-Pressure Hydrogenation of carbon dioxide catalyzed by an iron pincer complex exhibiting noble metal activity // *Angew. Chem. Int.*

- Ed. 2011. V. 50. P. 9948–9952. <https://doi.org/10.1002/anie.201104542>
43. Ziebart C., Federsel C., Anbarasan P., Jackstell R., Baumann W., Spannenberg A., Beller M. Well-defined iron catalyst for improved hydrogenation of carbon dioxide and bicarbonate // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. P. 20701–20704. <https://doi.org/10.1021/ja307924a>
  44. Coufourier S., Gaignard Gaillard Q., Lohier J.-F., Poater A., Gaillard S., Renaud J.-L. Hydrogenation of CO<sub>2</sub>, hydrogenocarbonate, and carbonate to formate in water using phosphine free bifunctional iron complexes // *ACS Catal.* 2020. V. 10. P. 2108–2116. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04340>
  45. Jeletic M.S., Mock M.T., Appel A.M., Linehan J.C. A cobalt-based catalyst for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> under ambient conditions // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 11533–11536. <https://doi.org/10.1021/ja406601v>
  46. Federsel C., Ziebart C., Jackstell R., Baumann W., Beller M. Catalytic hydrogenation of carbon dioxide and bicarbonates with a well-defined cobalt dihydrogen complex // *Chem.-Eur. J.* 2012. V. 18. P. 72–75. <https://doi.org/10.1002/chem.201101343>
  47. Jeletic M.S., Helm M.L., Hulley E.B., Mock M.T., Appel A.M., Linehan J.C. A Cobalt Hydride Catalyst for the Hydrogenation of CO<sub>2</sub>: pathways for catalysis and deactivation // *ACS Catal.* 2014. V. 4. P. 3755–3762. <https://doi.org/10.1021/cs5009927>
  48. Tsai J.C., Nicholas K.M. Rhodium-catalyzed hydrogenation of carbon dioxide to formic acid // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 5117–5124. <https://doi.org/10.1021/ja00039a024>
  49. Hayashi H., Ogo S., Fukuzumi S. Aqueous hydrogenation of carbon dioxide catalysed by water-soluble ruthenium aqua complexes under acidic conditions // *Chem. Commun.* 2004. № 23. P. 2714. <https://doi.org/10.1039/b411633j>
  50. Ogo S., Kabe R., Hayashi H., Harada R., Fukuzumi S. Mechanistic investigation of CO<sub>2</sub> hydrogenation by Ru(II) and Ir(III) aqua complexes under acidic conditions: two catalytic systems differing in the nature of the rate determining step // *Dalton Trans.* 2006. № 39. P. 4657. <https://doi.org/10.1039/b607993h>
  51. Zhao G., Joó F. Free formic acid by hydrogenation of carbon dioxide in sodium formate solutions // *Catal. Commun.* 2011. V. 14. P. 74–76. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.07.017>
  52. Moret S., Dyson P.J., Laurenczy G. Direct synthesis of formic acid from carbon dioxide by hydrogenation in acidic media // *Nat. Commun.* 2014. V. 5. P. 4017. <https://doi.org/10.1038/ncomms5017>
  53. Rohmann K., Kothe J., Haenel M.W., Englert U., Hölscher M., Leitner W. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to formic acid with a highly active ruthenium aciphos complex in DMSO and DMSO/water // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. P. 8966–8969. <https://doi.org/10.1002/anie.201603878>
  54. Lu S.-M., Wang Z., Li J., Xiao J., Li C. Base-free hydrogenation of CO<sub>2</sub> to formic acid in water with an iridium complex bearing a N,N'-diimine ligand // *Green Chem.* 2016. V. 18. P. 4553–4558. <https://doi.org/10.1039/C6GC00856A>
  55. Yasaka Y., Wakai C., Matubayasi N., Nakahara M. Controlling the equilibrium of formic acid with hydrogen and carbon dioxide using ionic liquid // *J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 114. P. 3510–3515. <https://doi.org/10.1021/jp908174s>
  56. Weilhard A., Qadir M.I., Sans V., Dupont J. Selective CO<sub>2</sub> hydrogenation to formic acid with multifunctional ionic liquids // *ACS Catal.* 2018. V. 8. P. 1628–1634. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03931>
  57. Weilhard A., Argent S.P., Sans V. Efficient carbon dioxide hydrogenation to formic acid with buffering ionic liquids // *Nat. Commun.* 2021. V. 12. P. 231. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20291-0>
  58. Weilhard A., Salzmann K., Navarro M., Dupont J., Albrecht M., Sans V. Catalyst design for highly efficient carbon dioxide hydrogenation to formic acid under buffering conditions // *J. Catal.* 2020. V. 385. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.02.027>
  59. Ежова Н.Н., Колесниченко Н.В., Булыгин А.В., Сливинский Е.В., Хан С. Гидрирование СО<sub>2</sub> до муравьиной кислоты в присутствии комплекса Уилкинсона // *Изв. АН Сер. Хим.* 2002. № 12. С. 2008–2012 [Ezhova N.N., Kolesnichenko N.V., Bulygin A.V., Slivinskii E.V., Han S. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to formic acid in the presence of the Wilkinson complex // *Russ. Chem. Bull.* 2002. V. 51. № 12. P. 2165–2166].
  60. Ежова Н.Н., Колесниченко Н.В., Булыгин А.В., Кремлева Е.В., Филатова М.П., Сливинский Е.В. Особенности гидрирования СО<sub>2</sub> в муравьиную кислоту в присутствии трифенилфосфиновых комплексов родия // *Нефтехимия.* 2004. Т. 44. № 1. С. 27. [Ezhova N.N., Kolesnichenko N.V., Bulygin A.V., Kremleva E.V., Filatova M.P., Slivinskii E.V. The Specifics of Carbon Dioxide Hydrogenation to Formic Acid in the Presence of Triphenylphosphine Rhodium Complexes // *Petrol. Chemistry* 2004. V. 44. № 1. P. 24–2].
  61. Егазьянц С.В., Караханов Э.А., Кардашев С.В., Максимов А.Л., Миносьянц С.С. Гидрирование диоксида углерода в муравьиную кислоту на макрокомплексах рутения // *Нефтехимия.* 2002. Т. 42. № 4. С. 451–454. [Karakhanov E.A., Egazaryants S.V., Kardashev S.V., Maksimov A.L., Minos'yants S.S., Sedykh A.D. Hydrogenation of carbon dioxide to formic acid in aqueous solutions of polyethylene oxide // *Petrol. Chemistry* 2001. V. 41. № 4. P. 268–27].

62. Караханов Э.А., Егазарьянц С.В., Кардашев С.В., Максимов А.Л., Миносьянц С.С., Седых А.Д. Каталитическое гидрирование диоксида углерода в муравьиную кислоту в водных растворах полиэтиленоксида // Нефтехимия. 2001. Т. 41. С. 293–297. [Egazar'yants S.V., Karakhanov E.A., Kardashev S.V., Maksimov A.L., Minos'yants S.S. Hydrogenation of carbon dioxide into formic acid on ruthenium macrocomplexes // Petrol. Chemistry 2002. V. 42. № 6. P. 414–417].
63. Kothandaraman J., Goepfert A., Czaun M., Olah G.A., Surya Prakash G.K. CO<sub>2</sub> capture by amines in aqueous media and its subsequent conversion to formate with reusable ruthenium and iron catalysts // Green Chem. 2016. V. 18. P. 5831–5838. <https://doi.org/10.1039/C6GC01165A>
64. Scott M., Blas Molinos B., Westhues C., Franciò G., Leitner W. aqueous biphasic systems for the synthesis of formates by catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation: integrated reaction and catalyst separation for CO<sub>2</sub>-scrubbing solutions // ChemSusChem. 2017. V. 10. P. 1085–1093. <https://doi.org/10.1002/cssc.201601814>
65. Zhang Z., Liu S., Hou M., Yang G., Han B. Continuous-flow formic acid production from the hydrogenation of CO<sub>2</sub> without any base // Green Chem. 2021. V. 23. P. 1978–1982. <https://doi.org/10.1039/D0GC04233A>
66. Пат. WO2010149507A2. 2010.
67. Schaub T., Paciello R.A. A process for the synthesis of formic acid by CO<sub>2</sub> hydrogenation: thermodynamic aspects and the role of CO // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 7278–7282. <https://doi.org/10.1002/anie.201101292>
68. Kreimeyer A. New Directions in industrial chemical research as reflected in *Angewandte Chemie* // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 147–154. <https://doi.org/10.1002/anie.201208912>
69. Пат. WO2013050367A2. 2013.
70. Wesselbaum S., Hintermair U., Leitner W. Continuous-Flow hydrogenation of carbon dioxide to pure formic acid using an integrated scCO<sub>2</sub> process with immobilized catalyst and base // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 8585–8588. <https://doi.org/10.1002/anie.201203185>
71. Пат. WO2012095345A1. 2012.
72. Song Q.-W., Zhou Z.-H., He L.-N. Efficient, selective and sustainable catalysis of carbon dioxide // Green Chem. 2017. V. 19. P. 3707–3728. <https://doi.org/10.1039/C7GC00199A>
73. Roode-Gutzmer Q.I., Kaiser D., Bertau M. Renewable methanol synthesis // ChemBioEng Rev. 2019. V. 6. P. 209–236. <https://doi.org/10.1002/cben.201900012>
74. Wang W., Wang S., Ma X., Gong J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 3703. <https://doi.org/10.1039/c1cs15008a>
75. Goepfert A., Czaun M., Jones J.-P., Surya Prakash G.K., Olah G.A. Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products – closing the loop // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 7995–8048. <https://doi.org/10.1039/C4CS00122B>
76. Klankermayer J., Wesselbaum S., Beydoun K., Leitner W. Selective catalytic synthesis using the combination of carbon dioxide and hydrogen: catalytic chess at the interface of energy and chemistry // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 7296–7343. <https://doi.org/10.1002/anie.201507458>
77. Zhong J., Yang X., Wu Z., Liang B., Huang Y., Zhang T. State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. P. 1385–1413. <https://doi.org/10.1039/C9CS00614A>
78. Bowker M. Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub> Hydrogenation // ChemCatChem. 2019. V. 11. P. 4238–4246. <https://doi.org/10.1002/cctc.201900401>
79. Guil-López R., Mota N., Llorente J., Millán E., Pawelec B., Fierro J.L.G., Navarro R.M. Methanol synthesis from CO<sub>2</sub>: a review of the latest developments in heterogeneous catalysis // Materials. 2019. V. 12. P. 3902. <https://doi.org/10.3390/ma12233902>
80. Li Y.-N., Ma R., He L.-N., Diao Z.-F. Homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 1498–1512. <https://doi.org/10.1039/C3CY00564J>
81. Wang W.-H., Himeda Y., Muckerman J.T., Manbeck G.F., Fujita E. CO<sub>2</sub> hydrogenation to formate and methanol as an alternative to photo- and electrochemical CO<sub>2</sub> reduction // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 12936–12973. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00197>
82. Kar S., Kothandaraman J., Goepfert A., Prakash G.K.S. Advances in catalytic homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol // J. CO<sub>2</sub> Util. 2018. V. 23. P. 212–218. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.10.023>
83. Wang W.-H., Feng X., Bao M. Transformation of CO<sub>2</sub> to methanol with homogeneous catalysts in Transformation of carbon dioxide to formic acid and methanol. Singapore: Springer. 2018. P. 53–87. [https://doi.org/10.1007/978-981-10-3250-9\\_4](https://doi.org/10.1007/978-981-10-3250-9_4)
84. Schmitz M., Erken C., Ohligschläger A., Schnoor J.-K., Westhues N.F., Klankermayer J., Leitner W., Liauw M.A. Homogeneously catalyzed synthesis of (higher) alcohols (C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>) from the combination of CO<sub>2</sub>/CO/H<sub>2</sub> // Chem. Ing. Tech. 2018. V. 90. P. 1476–1488. <https://doi.org/10.1002/cite.201800053>
85. Xie S., Zhang W., Lan X., Lin H. CO<sub>2</sub> Reduction to methanol in the liquid phase: a review // ChemSusChem.

2020. V. 13. P. 6141–6159. <https://doi.org/10.1002/cssc.202002087>
86. Kumar A., Gao C. Homogeneous (de)hydrogenative catalysis for circular chemistry – using waste as a resource // *ChemCatChem*. 2021. V. 13. P. 1105–1134. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001404>
87. Sordakis K., Tang C., Vogt L.K., Junge H., Dyson P.J., Beller M., Laurenczy G. Homogeneous catalysis for sustainable hydrogen storage in formic acid and alcohols // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 372–433. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00182>
88. Tominaga K., Sasaki Y., Kawai M., Watanabe T., Saito M. Ruthenium complex catalysed hydrogenation of carbon dioxide to carbon monoxide, methanol and methane // *Journal of the Chemical Society, Chem. Commun.* 1993. № 7. P. 629–631. <https://doi.org/10.1039/c39930000629>
89. Tominaga K., Sasaki Y., Watanabe T., Saito M. Homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol catalyzed by ruthenium cluster anions in the presence of halide anions // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1995. V. 68. P. 2837–2842. <https://doi.org/10.1246/bcsj.68.2837>
90. Wesselbaum S., vom Stein T., Klankermayer J., Leitner W. Hydrogenation of carbon dioxide to methanol by using a homogeneous ruthenium-phosphine catalyst // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. P. 7499–7502. <https://doi.org/10.1002/anie.201202320>
91. Wesselbaum S., Moha V., Meuresch M., Brosinski S., Thenert K.M., Kothe J., Stein T. vom, Englert U., Hölscher M., Klankermayer J., Leitner W. Hydrogenation of carbon dioxide to methanol using a homogeneous ruthenium–Triphos catalyst: from mechanistic investigations to multiphase catalysis // *Chem. Sci.* 2015. V. 6. P. 693–704. <https://doi.org/10.1039/C4SC02087A>
92. Bai S.-T., de Smet G., Liao Y., Sun R., Zhou C., Beller M., Maes B.U.W., Sels B.F. Homogeneous and heterogeneous catalysts for hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol under mild conditions // *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. P. 4259–4298. <https://doi.org/10.1039/D0CS01331E>
93. Schieweck B.G., Jüriling-Will P., Klankermayer J. Structurally versatile ligand system for the ruthenium catalyzed one-pot hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol // *ACS Catal.* 2020. V. 10. P. 3890–3894. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04977>
94. Huff C.A., Sanford M.S. Cascade catalysis for the homogeneous hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 18122–18125 <https://doi.org/10.1021/ja208760j>
95. Chu W.-Y., Culakova Z., Wang B.T., Goldberg K.I. Acid-assisted hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol in a homogeneous catalytic cascade system // *ACS Catal.* 2019. V. 9. P. 9317–9326. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02280>
96. Rezayee N.M., Huff C.A., Sanford M.S. Tandem amine and ruthenium-catalyzed hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. P. 1028–1031 <https://doi.org/10.1021/ja511329m>
97. Khusnutdinova J.R., Garg J.A., Milstein D. Combining low-pressure CO<sub>2</sub> capture and hydrogenation to form methanol // *ACS Catal.* 2015. V. 5. P. 2416–2422. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00194>
98. Zhang L., Han Z., Zhao X., Wang Z., Ding K. Highly efficient ruthenium-catalyzed N-formylation of amines with H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 6186–6189. <https://doi.org/10.1002/anie.201500939>
99. Everett M., Wass D.F. Highly productive CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol – a tandem catalytic approach via amide intermediates // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. № 68. P. 9502–9504. <https://doi.org/10.1039/C7CC04613H>
100. Kar S., Sen R., Goepfert A., Prakash G.K.S. Integrative CO<sub>2</sub> capture and hydrogenation to methanol with reusable catalyst and amine: toward a carbon neutral methanol economy // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. P. 1580–1583. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b12183>
101. Kar S., Sen R., Kothandaraman J., Goepfert A., Chowdhury R., Munoz S.B., Haiges R., Prakash G.K.S. Mechanistic insights into ruthenium-pincer-catalyzed amine-assisted homogeneous hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. P. 3160–3170. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b12763>
102. Kothandaraman J., Goepfert A., Czaun M., Olah G.A., Prakash G.K.S. Conversion of CO<sub>2</sub> from air into methanol using a polyamine and a homogeneous ruthenium catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. P. 778–781. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b12354>
103. Kothandaraman J., Goepfert A., Czaun M., Olah G.A., Surya Prakash G.K. CO<sub>2</sub> capture by amines in aqueous media and its subsequent conversion to formate with reusable ruthenium and iron catalysts // *Green Chem.* 2016. V. 18. P. 5831–5838. <https://doi.org/10.1039/C6GC01165A>
104. Yoshimura A., Watari R., Kuwata S., Kayaki Y. Poly(ethyleneimine)-mediated consecutive hydrogenation of carbon dioxide to methanol with Ru catalysts // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 2019. P. 2375–2380. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900322>
105. Kar S., Goepfert A., Prakash G.K.S. Combined CO<sub>2</sub> capture and hydrogenation to methanol: amine immobilization enables easy recycling of active elements // *ChemSusChem*. 2019. V. 12. P. 3172–3177. <https://doi.org/10.1002/cssc.201900324>
106. Zhang F.-H., Liu C., Li W., Tian G.-L., Xie J.-H., Zhou Q.-L. An efficient ruthenium catalyst bearing tetradentate ligand for hydrogenations of carbon dioxide //

- Chin. J. Chem. 2018. V. 36. P. 1000–1002. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201800278>
107. *Westhues N., Klankermayer J.* Transfer hydrogenation of carbon dioxide to methanol using a molecular ruthenium-Phosphine Catalyst // *ChemCatChem*. 2019. V. 11. P. 3371–3375. <https://doi.org/10.1002/cctc.201900932>
108. *Sen R., Goepfert A., Kar S., Prakash G.K.S.* Hydroxide based integrated CO<sub>2</sub> capture from air and conversion to methanol // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. P. 4544–4549. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b12711>
109. *Balaraman E., Gunanathan C., Zhang J., Shimon L.J.W., Milstein D.* Efficient hydrogenation of organic carbonates, carbamates and formates indicates alternative routes to methanol based on CO<sub>2</sub> and CO // *Nat. Chem.* 2011. V. 3. P. 609–614. <https://doi.org/10.1038/nchem.1089>
110. *Balaraman E., Ben-David Y., Milstein D.* Unprecedented catalytic hydrogenation of urea derivatives to amines and methanol // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 11702–11705. <https://doi.org/10.1002/anie.201106612>
111. *Yang X.* Metal hydride and ligand proton transfer mechanism for the hydrogenation of dimethyl carbonate to methanol catalyzed by a pincer ruthenium complex // *ACS Catal.* 2012. V. 2. P. 964–970. <https://doi.org/10.1021/cs3000683>
112. *Miller A.J.M., Heinekey D.M., Mayer J.M., Goldberg K.I.* Catalytic Disproportionation of formic acid to generate methanol // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. P. 3981–3984. <https://doi.org/10.1002/anie.201208470>
113. *Savourey S., Lefèvre G., Berthet J.-C., Thuéry P., Genre C., Cantat T.* Efficient disproportionation of formic acid to methanol using molecular ruthenium catalysts // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 10466–10470. <https://doi.org/10.1002/anie.201405457>
114. *Nearby M.C., Parkin G.* Dehydrogenation, disproportionation and transfer hydrogenation reactions of formic acid catalyzed by molybdenum hydride compounds // *Chem. Sci.* 2015. V. 6. P. 1859–1865. <https://doi.org/10.1039/C4SC03128H>
115. *Sordakis K., Tsurusaki A., Iguchi M., Kawanami H., Himeda Y., Laurency G.* Carbon dioxide to methanol: the aqueous catalytic way at room temperature // *Chem. - Eur. J.* 2016. V. 22. P. 15605–15608. <https://doi.org/10.1002/chem.201603407>
116. *Tsurusaki A., Murata K., Onishi N., Sordakis K., Laurency G., Himeda Y.* Investigation of hydrogenation of formic acid to methanol using H<sub>2</sub> or formic acid as a hydrogen source // *ACS Catal.* 2017. V. 7. P. 1123–1131. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03194>
117. *Sordakis K., Tsurusaki A., Iguchi M., Kawanami H., Himeda Y., Laurency G.* Aqueous phase homogeneous formic acid disproportionation into methanol // *Green Chem.* 2017. V. 19. P. 2371–2378. <https://doi.org/10.1039/C6GC03359H>
118. *Sasayama A.F., Moore C.E., Kubiak C.P.* Electronic effects on the catalytic disproportionation of formic acid to methanol by [Cp\*Ir<sup>III</sup>(R-bpy)Cl]Cl complexes // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. № 6. P. 2436–2439. <https://doi.org/10.1039/C5DT04606H>
119. *Rayder T.M., Adillon E.H., Byers J.A., Tsung C.-K.* A Bioinspired multicomponent catalytic system for converting carbon dioxide into methanol autocatalytically // *Chem.* 2020. V. 6. P. 1742–1754. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.04.008>
120. *Kar S., Goepfert A., Kothandaraman J., Prakash G.K.S.* Manganese-catalyzed sequential hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol via formamide // *ACS Catal.* 2017. V. 7. P. 6347–6351. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02066>
121. *Mandal S.C., Rawat K.S., Nandi S., Pathak B.* Theoretical insights into CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol by a Mn–PNP complex // *Catal. Sci. Technol.* 2019. V. 9. P. 1867–1878. <https://doi.org/10.1039/C9CY00114J>
122. *Ribeiro A.P.C., Martins L.M.D.R.S., Pombeiro A.J.L.* Carbon dioxide-to-methanol single-pot conversion using a C-scorpionate iron(II) catalyst // *Green Chem.* 2017. V. 19. P. 4811–4815. <https://doi.org/10.1039/C7GC01993A>
123. *Liu X., de Vries J.G., Werner T.* Transfer hydrogenation of cyclic carbonates and polycarbonate to methanol and diols by iron pincer catalysts // *Green Chem.* 2019. V. 21. P. 5248–5255. <https://doi.org/10.1039/C9GC02052G>
124. *Lane E.M., Zhang Y., Hazari N., Bernskoetter W.H.* Sequential hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol using a pincer iron catalyst // *Organometallics.* 2019. V. 38. P. 3084–3091. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.9b00413>
125. *Schneidewind J., Adam R., Baumann W., Jackstell R., Beller M.* Low-Temperature hydrogenation of carbon dioxide to methanol with a homogeneous cobalt catalyst // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. P. 1890–1893. <https://doi.org/10.1002/anie.201609077>
126. *Scharnagl F.K., Hertrich M.F., Neitzel G., Jackstell R., Beller M.* Homogeneous catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol – improvements with tailored ligands // *Adv. Syn. Catal.* 2018. № 2. P. 374–379. <https://doi.org/10.1002/adsc.201801314>
127. *Yan X., Ge H., Yang X.* Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol catalyzed by Cp\*Co complexes: mechanistic insights and ligand design // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 5494–5502. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03214>

128. *Chen X., Ge H., Yang X.* Newly designed manganese and cobalt complexes with pendant amines for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol: a DFT study // *Catal. Sci. Technol.* 2017. V. 7. P. 348–355. <https://doi.org/10.1039/C6CY01551D>
129. *Ge H., Chen X., Yang X.* Hydrogenation of carbon dioxide to methanol catalyzed by iron, cobalt, and manganese cyclopentadienone complexes: mechanistic insights and computational design // *Chem.–Eur. J.* 2017. V. 23. P. 8850–8856. <https://doi.org/10.1002/chem.201701200>
130. *Kaithal A., Hölscher M., Leitner W.* Catalytic Hydrogenation of cyclic carbonates using manganese complexes // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 57. P. 13449–13453. <https://doi.org/10.1002/anie.201808676>
131. *Kumar A., Janes T., Espinosa-Jalapa N.A., Milstein D.* Manganese catalyzed hydrogenation of organic carbonates to methanol and alcohols // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 57. P. 12076–12080. <https://doi.org/10.1002/anie.201806289>
132. *Zubar V., Lebedev Y., Azofra L.M., Cavallo L., El-Sepelgy O., Rueping M.* Hydrogenation of CO<sub>2</sub>-derived carbonates and polycarbonates to methanol and diols by metal-ligand cooperative manganese catalysis // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 57. P. 13439–13443. <https://doi.org/10.1002/anie.201805630>
133. *Ye R.-P., Ding J., Gong W., Argyle M.D., Zhong Q., Wang Y., Russell C.K., Xu Z., Russell A.G., Li Q., Fan M., Yao Y.-G.* CO<sub>2</sub> hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. P. 5698. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13638-9>
134. *Tomimaga K.-I., Sasaki Y., Saito M., Hagihara K., Watanabe T.* Homogeneous Ru–Co bimetallic catalysis in CO<sub>2</sub> hydrogenation: the formation of ethanol // *J. Mol. Catal.* 1994. V. 89. P. 51–55. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(93\)E0287-Q](https://doi.org/10.1016/0304-5102(93)E0287-Q)
135. Пат. US2014243435A1. 2014.
136. *Han Z., Rong L., Wu J., Zhang L., Wang Z., Ding K.* Catalytic Hydrogenation of Cyclic Carbonates: A practical approach from CO<sub>2</sub> and epoxides to methanol and diols // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. P. 13041–13045. <https://doi.org/10.1002/anie.201207781>
137. *Qian Q., Cui M., He Z., Wu C., Zhu Q., Zhang Z., Ma J., Yang G., Zhang J., Han B.* Highly selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> into C<sub>2+</sub> alcohols by homogeneous catalysis // *Chem. Sci.* 2015. V. 6. P. 5685–5689. <https://doi.org/10.1039/C5SC02000J>
138. *Cui M., Qian Q., He Z., Zhang Z., Ma J., Wu T., Yang G., Han B.* Bromide promoted hydrogenation of CO<sub>2</sub> to higher alcohols using Ru–Co homogeneous catalyst // *Chem. Sci.* 2016. V. 7. P. 5200–5205. <https://doi.org/10.1039/C6SC01314G>
139. *Zhang J., Qian Q., Cui M., Chen C., Liu S., Han B.* Synthesis of ethanol from paraformaldehyde, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> // *Green Chem.* 2017. V. 19. P. 4396–4401. <https://doi.org/10.1039/C7GC01887H>
140. *Franke R., Selent D., Börner A.* Applied hydroformylation // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 5675–5732. <https://doi.org/10.1021/cr3001803>
141. *Feng S., Song X., Ren Z., Ding Y.* La-stabilized, single-atom Ir/AC catalyst for heterogeneous methanol carbonylation to methyl acetate // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. P. 4755–4763. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05402>
142. *Wu X.-F., Zheng F.* Synthesis of Carboxylic acids and esters from CO<sub>2</sub> // *Top. Curr. Chem.* 2017. V. 375. P. 4. <https://doi.org/10.1007/s41061-016-0091-6>
143. *Wang L., Sun W., Liu C.* Recent Advances in Homogeneous Carbonylation Using CO<sub>2</sub> as CO Surrogate // *Chin. J. Chem.* 2018. V. 36. P. 353–362. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201700746>
144. *Горбунов Д.Н., Волков А.В., Кардашева Ю.С., Максимов А.Л., Караханов Э.А.* Гидроформилирование в нефтехимии и органическом синтезе: реализация процесса и решение проблемы рециркуляции гомогенных катализаторов (обзор). // *Нефтехимия.* 2015. Т. 55, № 6. С. 443–460. [Gorbunov D.N., Volkov A.V., Kardasheva Yu.S., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Hydroformylation in petroleum chemistry and organic synthesis: Implementation of the process and solving the problem of recycling homogeneous catalysts (Review) // *Petrol. Chemistry* 2015. V. 55. № 8. P. 587–603. <https://doi.org/10.1134/S0965544115080004>]
145. *Жучков Д.П., Ненашева М.В., Теренина М.В., Кардашева Ю.С., Горбунов Д.Н., Караханов Э.А.* Полимерные гетерогенные катализаторы в гидроформилировании непредельных соединений (обзор) // *Нефтехимия.* 2021. Т. 61, № 1. С. 5–20. [Zhuchkov D.P., Nenasheva M.V., Terenina M.V., Kardasheva Yu.S., Gorbunov D.N., Karakhanov E.A. Polymeric Heterogeneous Catalysts in the Hydroformylation of Unsaturated Compounds // *Petrol. Chemistry* 2021. V. 61. P. 1–14. <https://doi.org/10.1134/S0965544121010011>]
146. *Gorbunov D., Nenasheva M., Naranov E., Maximov A., Rosenberg E., Karakhanov E.* Tandem hydroformylation/hydrogenation over novel immobilized Rh-containing catalysts based on tertiary amine-functionalized hybrid inorganic-organic materials // *Appl. Catal. A: Gen.* 2021. V. 623. P. 118266. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118266>
147. *Gorbunov D., Safronova D., Kardasheva Y., Maximov A., Rosenberg E., Karakhanov E.* New Heterogeneous Rh-Containing Catalysts Immobilized on a Hybrid



- organic–inorganic surface for hydroformylation of unsaturated compounds // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10. P. 26566–26575. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b02797>
148. Горбунов Д.Н., Ненасьева М.В., Кардашева Ю.С., Караханов Э.А. Альтернативные источники синтез-газа в гидроформилировании непредельных соединений // *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. № 4. С. 625–634. [Gorbunov D.N., Nenasheva M.V., Kardasheva Yu.S., Karakhanov E.A. Alternative sources of syngas for hydroformylation of unsaturated compounds // *Russ. Chem. Bull.* 2020. V. 69. № 4. P. 625–634. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2810-y>]
149. Gorbunov D., Nenasheva M., Terenina M., Kardasheva Y., Maksimov A., Karakhanov E. Methyl formate: how it can be used as formyl group source for synthesis of aldehydes via hydroformylation? // *ChemistrySelect*. 2020. V. 5. P. 6407–6414. <https://doi.org/10.1002/slct.202001327>
150. Wang X., Ping W., Ebadi A.G., Majedi S., Hossaini Z., Toughani M. Hydroxymethylation of unsaturated hydrocarbons with CO<sub>2</sub>: An overview // *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2021. V. 50. P. 101592. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101592>
151. Tominaga K., Sasaki Y. Ruthenium complex-catalyzed hydroformylation of alkenes with carbon dioxide // *Catal. Commun.* 2000. V. 1. P. 1–3. [https://doi.org/10.1016/S1566-7367\(00\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S1566-7367(00)00006-6)
152. Tominaga K., Sasaki Y. Ruthenium-catalyzed one-pot hydroformylation of alkenes using carbon dioxide as a reactant // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004. V. 220. P. 159–165. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.06.009>
153. Tominaga K., Sasaki Y. Biphasic hydroformylation of 1-hexene with carbon dioxide catalyzed by ruthenium complex in ionic liquids // *Chem. Lett.* 2004. V. 33. P. 14–15. <https://doi.org/10.1246/cl.2004.14>
154. Tominaga K., Sasaki Y. Hydroformylation with carbon dioxide using ionic liquid media // *Studies in surface science and catalysis*. V. 153. Carbon dioxide utilization for global sustainability. 2004. P. 227–232. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80253-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80253-2)
155. Tominaga K. An environmentally friendly hydroformylation using carbon dioxide as a reactant catalyzed by immobilized Ru-complex in ionic liquids // *Catal. Today*. 2006. V. 115. P. 70–72. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.019>
156. Torres G.M., Frauenlob R., Franke R., Börner A. Production of alcohols via hydroformylation // *Catal. Sci. Technol.* 2015. V. 5. P. 34–54. <https://doi.org/10.1039/C4CY01131G>
157. Jääskeläinen S., Haukka M. The use of carbon dioxide in ruthenium carbonyl catalyzed 1-hexene hydroformylation promoted by alkali metal and alkaline earth salts // *Appl. Catal. A: Gen.* 2003. V. 247. P. 95–100. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00063-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00063-2)
158. Fujita S., Okamura S., Akiyama Y., Arai M. Hydroformylation of cyclohexene with carbon dioxide and hydrogen using ruthenium carbonyl catalyst: influence of pressures of gaseous components // *Int. J. Mol. Sci.* 2007. V. 8. P. 749–759. <https://doi.org/10.3390/i8080749>
159. Ali M., Gual A., Ebeling G., Dupont J. Ruthenium-catalyzed hydroformylation of alkenes by using carbon dioxide as the carbon monoxide source in the presence of ionic liquids // *ChemCatChem*. 2014. V. 6. P. 2224–2228. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402226>
160. Zhang X., Tian X., Shen C., Xia C., He L. Acid-Promoted hydroformylative synthesis of alcohol with carbon dioxide by heterobimetallic ruthenium-cobalt catalytic system // *ChemCatChem*. 2019. V. 11. P. 1986–1992. <https://doi.org/10.1002/cctc.201802091>
161. Kontkanen M.-L., Oresmaa L., Moreno M.A., Jänis J., Laurila E., Haukka M. One-dimensional metal atom chain [Ru(CO)<sub>n</sub>] as a catalyst precursor–Hydroformylation of 1-hexene using carbon dioxide as a reactant // *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. V. 365. P. 130–134. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.06.006>
162. Liu Q., Wu L., Fleischer I., Selent D., Franke R., Jackstell R., Beller M. Development of a ruthenium/phosphite catalyst system for domino hydroformylation-reduction of olefins with carbon dioxide // *Chem.–Eur. J.* 2014. V. 20. P. 6888–6894. <https://doi.org/10.1002/chem.201400358>
163. Fritschi S., Korth W., Julis J., Kruse D., Hahn H., Franke R., Fleischer I., Chowdhury A.D., Weding N., Jackstell R., Beller M., Jess A. Synthese von aliphatischen Aldehyden aus Alkanen und Kohlendioxid: Valeraldehyd aus Butan und CO<sub>2</sub>—Machbarkeit und Grenzen // *Chem. Ing. Tech.* 2015. V. 87. P. 1313–1326. <https://doi.org/10.1002/cite.201400158>
164. Srivastava V.K., Eilbracht P. Ruthenium carbonyl-complex catalyzed hydroaminomethylation of olefins with carbon dioxide and amines // *Catal. Commun.* 2009. V. 10. P. 1791–1795. <https://doi.org/10.1016/j.cattcom.2009.05.019>
165. Ali M., Gual A., Ebeling G., Dupont J. Carbon dioxide transformation in imidazolium salts: hydroaminomethylation catalyzed by Ru-complexes // *ChemSusChem*. 2016. V. 9. P. 2129–2134. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600385>
166. Hua K., Liu X., Wei B., Shao Z., Deng Y., Zhong L., Wang H., Sun Y. Chemo- and regioselective hydroformylation of alkenes with CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> over a bifunctional catalyst // *Green Chem.* 2021. V. 23. P. 8040–8046. <https://doi.org/10.1039/D0GC03913F>

167. *Gui Y.-Y., Hu N., Chen X.-W., Liao L., Ju T., Ye J.-H., Zhang Z., Li J., Yu D.-G.* Highly regio- and enantioselective copper-catalyzed reductive hydroxymethylation of styrenes and 1,3-dienes with CO<sub>2</sub> // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 17011–17014. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b10149>
168. *Li W., Chen L., Lin Z., Man S., Qin X., Lyu Y., Li C., Leng G.* Theoretical characterization of catalytically active species in reductive hydroxymethylation of styrene with CO<sub>2</sub> over a bisphosphine-ligated copper complex // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. P. 9667–9682. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00861>
169. *Tani Y., Kuga K., Fujihara T., Terao J., Tsuji Y.* Copper-catalyzed C–C bond-forming transformation of CO<sub>2</sub> to alcohol oxidation level: selective synthesis of homoallylic alcohols from allenes, CO<sub>2</sub>, and hydrosilanes // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. № 65. P. 13020–13023. <https://doi.org/10.1039/C5CC03932K>
170. *Ren X., Zheng Z., Zhang L., Wang Z., Xia C., Ding K.* Rhodium-complex-catalyzed hydroformylation of olefins with CO<sub>2</sub> and hydrosilane // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. P. 310–313. <https://doi.org/10.1002/anie.201608628>
171. *Bertleff W., Roeper M., Sava X.* Carbonylation, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2007. P. 73–98. [https://doi.org/10.1002/14356007.a05\\_217.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a05_217.pub2)
172. *Лapidус А.Л., Пирожков С.Д., Корякин А.А.* Каталитический синтез пропионовой кислоты карбоксилированием этилена диоксидом углерода // *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* 1978. №12. С. 2814–2816. [*Lapidus A.L., Pirozhkov S.D., Koryakin A.A.* Catalytic synthesis of propionic acid by carboxylation of ethylene with carbon dioxide // *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* 1978. V. 27. P. 2513–2515. <https://doi.org/10.1007/BF00941111>]
173. *Ostapowicz T.G., Schmitz M., Krystof M., Klankermayer J., Leitner W.* Carbon dioxide as a C<sub>1</sub> building block for the formation of carboxylic acids by formal catalytic hydrocarboxylation // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. P. 12119–12123. <https://doi.org/10.1002/anie.201304529>
174. *Wu L., Liu Q., Fleischer I., Jackstell R., Beller M.* Ruthenium-catalysed alkoxy-carboxylation of alkenes with carbon dioxide // *Nat. Commun.* 2014. V. 5. P. 3091. <https://doi.org/10.1038/ncomms4091>
175. *Stouten S.C., Noël T., Wang Q., Beller M., Hessel V.* Continuous ruthenium-catalyzed methoxycarbonylation with supercritical carbon dioxide // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. P. 4712–4717. <https://doi.org/10.1039/C5CY01883H>
176. *Zhang X., Shen C., Xia C., Tian X., He L.* Alkoxy-carboxylation of olefins with carbon dioxide by a reusable heterobimetallic ruthenium–cobalt catalytic system // *Green Chem.* 2018. V. 20. P. 5533–5539. <https://doi.org/10.1039/C8GC02289E>
177. *Williams C.M., Johnson J.B., Rovis T.* Nickel-catalyzed reductive carboxylation of styrenes using CO<sub>2</sub> // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 14936–14937. <https://doi.org/10.1021/ja8062925>
178. *Li S., Yuan W., Ma S.* Highly regio- and stereoselective three-component nickel-catalyzed syn-hydrocarboxylation of alkynes with diethyl zinc and carbon dioxide // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 2578–2582. <https://doi.org/10.1002/anie.201007128>
179. *Greenhalgh M.D., Thomas S.P.* Iron-catalyzed, highly regioselective synthesis of α-aryl carboxylic acids from styrene derivatives and CO<sub>2</sub> // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. P. 11900–11903. <https://doi.org/10.1021/ja3045053>
180. *Gaydou M., Moragas T., Juliá-Hernández F., Martin R.* Site-selective catalytic carboxylation of unsaturated hydrocarbons with CO<sub>2</sub> and water // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 12161–12164. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b07637>
181. *Fujihara T., Xu T., Semba K., Terao J., Tsuji Y.* Copper-Catalyzed Hydrocarboxylation of alkynes using carbon dioxide and hydrosilanes // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 523–527. <https://doi.org/10.1002/anie.201006292>
182. *Gehrtz P.H., Hirschbeck V., Fleischer I.* A recyclable CO surrogate in regioselective alkoxy-carboxylation of alkenes: indirect use of carbon dioxide // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. № 63. P. 12574–12577. <https://doi.org/10.1039/C5CC05012J>
183. *Frank M.* Superabsorbents, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2003. P. 213–232. [https://doi.org/10.1002/14356007.f25\\_f01](https://doi.org/10.1002/14356007.f25_f01)
184. *Wang X., Wang H., Sun Y.* synthesis of acrylic acid derivatives from CO<sub>2</sub> and ethylene // *Chem.* 2017. V. 3. P. 211–228. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.07.006>
185. *Schaub T.* Sodium acrylate from ethylene and CO<sub>2</sub>: the path from basic research to a system appropriate for a continuous process, in *organometallics in process chemistry* // Cham: Springer. 2018. P. 253–270. [https://doi.org/10.1007/3418\\_2018\\_21](https://doi.org/10.1007/3418_2018_21)
186. *Lejkowski M.L., Lindner R., Kageyama T., Bódizs G.É., Plessow P.N., Müller I.B., Schäfer A., Rominger F., Hofmann P., Futter C., Schunk S.A., Limbach M.* The first catalytic synthesis of an acrylate from CO<sub>2</sub> and an alkene—a rational approach // *Chem.–Eur. J.* 2012. V. 18. P. 14017–14025. <https://doi.org/10.1002/chem.201201757>

187. Huguet N., Jevtovikj I., Gordillo A., Lejkowski M.L., Lindner R., Bru M., Khalimon A.Y., Rominger F., Schunk S.A., Hofmann P., Limbach M. Nickel-catalyzed direct carboxylation of olefins with CO<sub>2</sub>: one-pot synthesis of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid salts // Chem. - Eur. J. 2014. V. 20. P. 16858–16862. <https://doi.org/10.1002/chem.201405528>
188. Vavasori A., Calgaro L., Pietrobon L., Ronchin L. The coupling of carbon dioxide with ethene to produce acrylic acid sodium salt in one pot by using Ni(II) and Pd(II)-phosphine complexes as precatalysts // Pure Appl. Chem. 2018. V. 90. P. 315–326. <https://doi.org/10.1515/pac-2017-0706>
189. Stieber S.C.E., Huguet N., Kageyama T., Jevtovikj I., Ariyananda P., Gordillo A., Schunk S.A., Rominger F., Hofmann P., Limbach M. Acrylate formation from CO<sub>2</sub> and ethylene: catalysis with palladium and mechanistic insight // Chem. Commun. 2015. V. 51. № 54. P. 10907–10909. <https://doi.org/10.1039/C5CC01932J>
190. Manzini S., Cadu A., Schmidt A.-C., Huguet N., Trapp O., Paciello R., Schaub T. Enhanced activity and recyclability of palladium complexes in the catalytic synthesis of sodium acrylate from carbon dioxide and ethylene // ChemCatChem. 2017. V. 9. P. 2269–2274. <https://doi.org/10.1002/cctc.201601150>
191. Manzini S., Huguet N., Trapp O., Paciello R.A., Schaub T. Synthesis of acrylates from olefins and CO<sub>2</sub> using sodium alkoxides as bases // Catal. Today. 2017. V. 281. P. 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.03.025>
192. Knopf I., Tofan D., Beetstra D., Al-Nezari A., Al-Bahily K., Cummins C.C. A family of cis-macrocyclic diphosphines: modular, stereoselective synthesis and application in catalytic CO<sub>2</sub>/ethylene coupling // Chem. Sci. 2017. V. 8. P. 1463–1468. <https://doi.org/10.1039/C6SC03614G>
193. Li Y., Liu Z., Zhang J., Cheng R., Liu B. Insights into the base-assisted acrylate formation from CO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> coupling by Pd- and Ni-catalyst: A DFT mechanistic study // ChemCatChem. 2018. V. 10. P. 5669–5678. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801305>
194. Li Y., Liu Z., Cheng R., Liu B. Mechanistic aspects of acrylic acid formation from CO<sub>2</sub>-ethylene coupling over palladium- and nickel-based catalysts // ChemCatChem. 2018. V. 10. P. 1420–1430. <https://doi.org/10.1002/cctc.201701763>
195. Пат. WO 2015173276. 2015.
196. Пат. WO 2015173277. 2015.
197. Пат. WO 2016180775. 2016.
198. Пат. WO 2017178282. 2017.
199. Takahashi K., Hirataka Y., Ito T., Iwasawa N. Mechanistic investigations of the ruthenium-catalyzed synthesis of acrylate salt from ethylene and CO<sub>2</sub> // Organometallics. 2020. V. 39. P. 1561–1572. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.9b00659>
200. Sunley G.J., Watson D.J. High productivity methanol carbonylation catalysis using iridium // Catal. Today. 2000. V. 58. P. 293–307. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00263-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00263-7)
201. Fukuoka A., Gotoh N., Kobayashi N., Hirano M., Komiya S. Homogeneous bimetallic catalysts for production of carboxylic acids from carbon dioxide, hydrogen, and organic iodides // Chem. Lett. 1995. V. 24. P. 567–568. <https://doi.org/10.1246/cl.1995.567>
202. Qian Q., Zhang J., Cui M., Han B. Synthesis of acetic acid via methanol hydrocarboxylation with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> // Nat. Commun. 2016. V. 7. P. 11481. <https://doi.org/10.1038/ncomms11481>
203. Cui M., Qian Q., Zhang J., Chen C., Han B. Efficient synthesis of acetic acid via Rh catalyzed methanol hydrocarboxylation with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> under milder conditions // Green Chem. 2017. V. 19. P. 3558–3565. <https://doi.org/10.1039/C7GC01391D>
204. Wang Y., Qian Q., Zhang J., Bediako B.B.A., Wang Z., Liu H., Han B. Synthesis of higher carboxylic acids from ethers, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. // Nat. Commun. 2019. V. 10. P. 5395. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13463-0>
205. Tominaga K., Sasaki Y., Watanabe T., Saito M. Methanol homologation using carbon dioxide catalyzed by ruthenium-cobalt bimetallic complex system // Studies in Surface Science and Catalysis, V. 114. Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide. 1998. P. 495–498. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(98\)80804-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(98)80804-5)
206. Wang Y., Zhang J., Qian Q., Asare Bediako B.B., Cui M., Yang G., Yan J., Han B. Efficient synthesis of ethanol by methanol homologation using CO<sub>2</sub> at lower temperature // Green Chem. 2019. V. 21. P. 589–596. <https://doi.org/10.1039/C8GC03320J>
207. Bediako B.B.A., Qian Q., Zhang J., Wang Y., Shen X., Shi J., Cui M., Yang G., Wang Z., Tong S., Han B. Ru-Catalyzed methanol homologation with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> in an ionic liquid // Green Chem. 2019. V. 21. P. 4152–4158. <https://doi.org/10.1039/C9GC01185D>
208. Qian Q., Cui M., Zhang J., Xiang J., Song J., Yang G., Han B. Synthesis of ethanol via a reaction of dimethyl ether with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> // Green Chem. 2018. V. 20. P. 206–213. <https://doi.org/10.1039/C7GC02807E>
209. Zhang J., Qian Q., Wang Y., Asare Bediako B.B., Yan J., Han B. Synthesis of ethanol from aryl methyl ether/lignin, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> // Chem. Sci. 2019. V. 10. P. 10640–10646. <https://doi.org/10.1039/C9SC03386F>
210. Dibenedetto A., Angelini A. Synthesis of organic carbonates // Advances in Inorg. Chemistry. 2014. V. 66. P. 25–81. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-420221-4.00002-0>

211. *Aresta M., Dibenedetto A., Angelini A., Pápai I.* Reaction mechanisms in the direct carboxylation of alcohols for the synthesis of acyclic carbonates // *Top. Catal.* 2015. V. 58. P. 2–14. <https://doi.org/10.1007/s11244-014-0342-0>
212. *Su X., Lin W., Cheng H., Zhang C., Wang Y., Yu X., Wu Z., Zhao F.* Metal-free catalytic conversion of CO<sub>2</sub> and glycerol to glycerol carbonate // *Green Chem.* 2017. V. 19. P. 1775–1781. <https://doi.org/10.1039/C7GC00260B>
213. *Ballivet-Tkatchenko D., Sorokina S.* Linear organic carbonates, in: carbon dioxide recovery and utilization. Dordrecht: Springer Netherlands, 2003. P. 261–277. [https://doi.org/10.1007/978-94-017-0245-4\\_10](https://doi.org/10.1007/978-94-017-0245-4_10)
214. *Sakakura T., Kohno K.* The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide // *Chem. Commun.* 2009. № 11. P. 1312. <https://doi.org/10.1039/b819997c>
215. *Park J.H., Jeon J.Y., Lee J.J., Jang Y., Varghese J.K., Lee B.Y.* Preparation of high-molecular-weight aliphatic polycarbonates by condensation polymerization of diols and dimethyl carbonate // *Macromolecules.* 2013. V. 46. P. 3301–3308. <https://doi.org/10.1021/ma400360w>
216. *Delledonne D., Rivetti F., Romano U.* Developments in the production and application of dimethylcarbonate // *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. V. 221. P. 241–251. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00796-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00796-7)
217. *Romano U., Tesel R., Mauri M.M., Rebora P.* Synthesis of dimethyl carbonate from methanol, carbon monoxide, and oxygen catalyzed by copper compounds // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1980. V. 19. P. 396–403. <https://doi.org/10.1021/i360075a021>
218. *Fukuoka S., Kawamura M., Komiya K., Tojo M., Hachiya H., Hasegawa K., Aminaka M., Okamoto H., Fukawa I., Konno S.* A novel non-phosgene polycarbonate production process using by-product CO<sub>2</sub> as starting material // *Green Chem.* 2003. V. 5. P. 497–507. <https://doi.org/10.1039/B304963A>
219. *He Y., Lu H., Li X., Wu J., Pu T., Du W., Li H., Ding J., Wan H., Guan G.* Insight into the reversible behavior of Lewis–Brønsted basic poly(ionic liquid)s in one-pot two-step chemical fixation of CO<sub>2</sub> to linear carbonates // *Green Chem.* 2021. V. 23. P. 8571–8580. <https://doi.org/10.1039/D1GC02539B>
220. *Aresta M., Dibenedetto A., Pastore C.* Synthesis and characterization of Nb(OR)<sub>4</sub>[OC(O)OR] (R = Me, Et, Allyl) and their reaction with the parent alcohol to afford organic carbonates // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. P. 3256–3261. <https://doi.org/10.1021/ic020536g>
221. *Aresta M., Dibenedetto A., Pastore C., Pápai I., Schubert G.* Reaction mechanism of the direct carboxylation of methanol to dimethylcarbonate: experimental and theoretical studies // *Top. Catal.* 2006. V. 40. P. 71–81. <https://doi.org/10.1007/s11244-006-0109-3>
222. *Ballivet-Tkatchenko D., Jerphagnon T., Ligabue R., Plasseraud L., Poinso D.* The role of distannoxanes in the synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide // *Appl. Catal. A: Gen.* 2003. V. 255. P. 93–99. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00647-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00647-1)
223. *Ballivet-Tkatchenko D., Chambrey S., Keiski R., Ligabue R., Plasseraud L., Richard P., Turunen H.* Direct synthesis of dimethyl carbonate with supercritical carbon dioxide: Characterization of a key organotin oxide intermediate // *Catal. Today.* 2006. V. 115. P. 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.025>
224. *Kohno K., Choi J.-C., Ohshima Y., Yili A., Yasuda H., Sakakura T.* Reaction of dibutyltin oxide with methanol under CO<sub>2</sub> pressure relevant to catalytic dimethyl carbonate synthesis // *J. of Organometallic Chemistry.* 2008. V. 693. P. 1389–1392. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2008.01.028>
225. *Kizlink J., Pastucha I.* Preparation of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide in the presence of Sn(IV) and Ti(IV) alkoxides and metal acetates // *Coll. Czechoslovak Chem. Commun.* 1995. V. 60. P. 687–692. <https://doi.org/10.1135/cccc19950687>
226. *Kohno K., Choi J.-C., Ohshima Y., Yasuda H., Sakakura T.* Synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide catalyzed by titanium alkoxides with polyether-type ligands // *ChemSusChem.* 2008. V. 1. P. 186–188. <https://doi.org/10.1002/cssc.200700113>
227. *Dibenedetto A., Pastore C., Aresta M.* Direct carboxylation of alcohols to organic carbonates: Comparison of the Group 5 element alkoxides catalytic activity // *Catal. Today.* 2006. V. 115. P. 88–94. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.026>
228. *Aresta M., Dibenedetto A., Fracchiolla E., Giannoccaro P., Pastore C., Pápai I., Schubert G.* Mechanism of formation of organic carbonates from aliphatic alcohols and carbon dioxide under mild conditions promoted by carbodiimides. DFT calculation and experimental study // *J. Org. Chem.* 2005. V. 70. P. 6177–6186. <https://doi.org/10.1021/jo050392y>
229. *Aresta M., Dibenedetto A., Devita C., Bourova O.A., Chupakhin O.N.* New catalysts for the conversion of urea into carbamates and carbonates with C1 and C2 alcohols // *Studies in Surface Science and Catalysis, Carbon Dioxide Utilization for Global Sustainability.* 2004. V. 153. P. 213–220. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80251-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80251-9)
230. *Beattie C., North M., Villuendas P.* Proline-catalysed amination reactions in cyclic carbonate solvents // *Molecules.* 2011. V. 16. P. 3420–3432. <https://doi.org/10.3390/molecules16043420>
231. *Etacheri V., Marom R., Elazari R., Salitra G., Aurbach D.* Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review // *Energy Environ. Sci.* 2011. V. 4. P. 3243–3262. <https://doi.org/10.1039/c1ee01598b>

232. Пат. US6169061. 2001.
233. *Yu W., Maynard E., Chiaradia V., Arno M.C., Dove A.P.* Aliphatic Polycarbonates from cyclic carbonate monomers and their application as biomaterials // *Chem. Rev.* 2021. V. 121. P. 10865–10907. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00883>
234. *North M.* Synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides // *New and future developments in catalysis.* 2013. P. 379–413. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53882-6.00014-0>
235. *Jin X., Ding J., Xia Q., Zhang G., Yang C., Shen J., Subramaniam B., Chaudhari R. v.* Catalytic conversion of CO<sub>2</sub> and shale gas-derived substrates into saturated carbonates and derivatives: Catalyst design, performances and reaction mechanism // *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2019. V. 34. P. 115–148. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.024>
236. *Yasuda H., He L., Sakakura T., Hu C.* Efficient synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide catalyzed by polyoxometalate: the remarkable effects of metal substitution // *J. Catal.* 2005. V. 233. P. 119–122. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.04.030>
237. *Kiatkittipong K., Mohamad Shukri M.A.A., Kiatkittipong W., Lim J.W., Show P.L., Lam M.K., Assabumrungrat S.* Green Pathway in utilizing CO<sub>2</sub> via cycloaddition reaction with epoxide—a mini review // *Processes.* 2020. V. 8. P. 548. <https://doi.org/10.3390/pr8050548>
238. *Lopes E., Ribeiro A., Martins L.* New trends in the conversion of CO<sub>2</sub> to cyclic carbonates // *Catalysts.* 2020. V. 10. P. 479. <https://doi.org/10.3390/catal10050479>
239. *Guo L., Lamb K.J., North M.* Recent developments in organocatalysed transformations of epoxides and carbon dioxide into cyclic carbonates // *Green Chem.* 2021. V. 23. P. 77–118. <https://doi.org/10.1039/D0GC03465G>
240. *Kim Y., Hyun K., Ahn D., Kim R., Park M.H., Kim Y.* Efficient Aluminum catalysts for the chemical conversion of CO<sub>2</sub> into cyclic carbonates at room temperature and atmospheric CO<sub>2</sub> pressure // *ChemSusChem.* 2019. V. 12. P. 4211–4220. <https://doi.org/10.1002/cssc.201901661>
241. *Whiteoak C.J., Kielland N., Laserna V., Escudero-Adán E.C., Martin E., Kleij A.W.* A powerful aluminum catalyst for the synthesis of highly functional organic carbonates // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 1228–1231. <https://doi.org/10.1021/ja311053h>
242. *dela Cruz J.B., Hung C.-H.* Ni and Zn N-confused porphyrin complexes as recyclable catalysts for high efficiency solvent-free CO<sub>2</sub> fixation into cyclic carbonates // *Catal. Sci. Technol.* 2021. V. 11. P. 2144–2154. <https://doi.org/10.1039/D0CY02182B>
243. *Takagaki A., Iwatani K., Nishimura S., Ebitani K.* Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dialkyl carbonates using hydrotalcite as a reusable heterogeneous base catalyst // *Green Chem.* 2010. V. 12. P. 578–581. <https://doi.org/10.1039/b925404h>
244. *Hong M., Gao L., Xiao G.* An efficient and green transesterification of glycols into cyclic carbonates catalysed by KF/Ca–Mg–Al hydrotalcite // *Chem. Res.* 2014. V. 38. P. 679–681
245. *Zhao T., Hu X., Wu D., Li R., Yang G., Wu Y.* Direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol at room temperature using imidazolium hydrogen carbonate ionic liquid as a recyclable catalyst and dehydrant // *ChemSusChem.* 2017. V. 10. P. 2046–2052. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700128>
246. *Khokarale S.G., Mikkola J.-P.* Metal free synthesis of ethylene and propylene carbonate from alkylene halohydrin and CO<sub>2</sub> at room temperature // *RSC Adv.* 2019. V. 9. P. 34023–34031. <https://doi.org/10.1039/C9RA06765E>
247. *Reithofer M.R., Sum Y.N., Zhang Y.* Synthesis of cyclic carbonates with carbon dioxide and cesium carbonate // *Green Chem.* 2013. V. 15. P. 2086–2090. <https://doi.org/10.1039/c3gc40790j>
248. *Hu J., Ma J., Zhu Q., Qian Q., Han H., Mei Q., Han B.* Zinc (II)-catalyzed reactions of carbon dioxide and propargylic alcohols to carbonates at room temperature // *Green Chem.* 2016. V. 18. P. 382–385. <https://doi.org/10.1039/C5GC01870F>
249. *Chen K., Shi G., Dao R., Mei K., Zhou X., Li H., Wang C.* Tuning the basicity of ionic liquids for efficient synthesis of alkylidene carbonates from CO<sub>2</sub> at atmospheric pressure // *Chem. Commun.* 2016. V. 52. № 50. P. 7830–7833. <https://doi.org/10.1039/C6CC02853E>
250. *Dabral S., Bayarmagnai B., Hermsen M., Schießl J., Mormul V., Hashmi A.S.K., Schaub T.* Silver-catalyzed carboxylative cyclization of primary propargyl alcohols with CO<sub>2</sub> // *Org. Lett.* 2019. V. 21. P. 1422–1425. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b00156>
251. *Aresta M., Dibenedetto A., Dileo C., Tommasi I., Amodio E.* The first synthesis of a cyclic carbonate from a ketal in SC-CO<sub>2</sub> // *J. Supercrit. Fluids.* 2003. V. 25. P. 177–182. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(02\)00095-5](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(02)00095-5)
252. *Müller K., Mokrushina L., Arlt W.* Thermodynamic constraints for the utilization of CO<sub>2</sub> // *Chem. Ing. Tech.* 2014. V. 86. P. 497–503. <https://doi.org/10.1002/cite.201300152>
253. *Tamura M., Honda M., Nakagawa Y., Tomishige K.* Direct conversion of CO<sub>2</sub> with diols, aminoalcohols and diamines to cyclic carbonates, cyclic carbamates and cyclic ureas using heterogeneous catalysts // *J. Chem. Tech. Biotech.* 2014. V. 89. P. 19–33. <https://doi.org/10.1002/jctb.4209>

254. Büttner H., Longwitz L., Steinbauer J., Wulf C., Werner T. Recent Developments in the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO<sub>2</sub> // *Top. Curr. Chem.* 2017. V. 375. P. 50. <https://doi.org/10.1007/s41061-017-0136-5>
255. Comerford J.W., Ingram I.D. v., North M., Wu X. Sustainable metal-based catalysts for the synthesis of cyclic carbonates containing five-membered rings // *Green Chem.* 2015. V. 17. P. 1966–1987. <https://doi.org/10.1039/C4GC01719F>
256. Zhang L., Zhang Z., Wu C., Qian Q., Ma J., Jiang L., Han B. Microwave assisted synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea // *Pure Appl. Chem.* 2018. V. 90. P. 1–6. <https://doi.org/10.1515/pac-2017-0303>
257. Deng L., Sun W., Shi Z., Qian W., Su Q., Dong L., He H., Li Z., Cheng W. Highly synergistic effect of ionic liquids and Zn-based catalysts for synthesis of cyclic carbonates from urea and diols // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 316. P. 113883. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113883>
258. Zhang T., Zhang B., Li L., Zhao N., Xiao F. Zn–Mg mixed oxide as high-efficiency catalyst for the synthesis of propylene carbonate by urea alcoholysis // *Catal. Commun.* 2015. V. 66. P. 38–41. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.03.014>
259. Schmitz M., Solmi M.V., Leitner W. Catalytic processes combining CO<sub>2</sub> and alkenes into value-added chemicals, in *organometallics for green catalysis* // Cham: Springer. 2018. P. 17–38. [https://doi.org/10.1007/3418\\_2018\\_24](https://doi.org/10.1007/3418_2018_24)
260. Calmanti R., Selva M., Perosa A. Tandem catalysis: one-pot synthesis of cyclic organic carbonates from olefins and carbon dioxide // *Green Chem.* 2021. V. 23. P. 1921–1941. <https://doi.org/10.1039/D0GC04168H>
261. Wang L., Que S., Ding Z., Vessally E. Oxidative carboxylation of olefins with CO<sub>2</sub>: environmentally benign access to five-membered cyclic carbonates // *RSC Adv.* 2020. V. 10. P. 9103–9115. <https://doi.org/10.1039/C9RA10755J>
262. Han F., Li H., Zhuang H., Hou Q., Yang Q., Zhang B., Miao C. Direct synthesis of cyclic carbonates from olefins and CO<sub>2</sub>: Single- or multi-component catalytic systems via epoxide or halohydrin intermediate // *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2021. V. 53. P. 101742. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101742>
263. Ramidi P., Felton C.M., Subedi B.P., Zhou H., Tian Z.R., Gartia Y., Pierce B.S., Ghosh A. Synthesis and characterization of manganese(III) and high-valent manganese-oxo complexes and their roles in conversion of alkenes to cyclic carbonates // *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2015. V. 9. P. 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2014.12.004>
264. Taherimehr M., Pescarmona P.P. Green polycarbonates prepared by the copolymerization of CO<sub>2</sub> with epoxides // *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. V. 131. P. 41141. <https://doi.org/10.1002/app.41141>
265. Luinstra G. Poly(Propylene Carbonate), Old copolymers of propylene oxide and carbon dioxide with new interests: catalysis and material properties // *Polym. Rev.* 2008. V. 48. P. 192–219. <https://doi.org/10.1080/15583720701834240>
266. Serini V. Polycarbonates, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2000. P. 603–611. [https://doi.org/10.1002/14356007.a21\\_207](https://doi.org/10.1002/14356007.a21_207)
267. Ye S., Wang S., Lin L., Xiao M., Meng Y. CO<sub>2</sub> derived biodegradable polycarbonates: synthesis, modification and applications // *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* 2019. V. 2. P. 143–160. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2019.09.004>
268. Inoue S., Koinuma H., Tsuruta T. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide // *J. Polym. Sci. B: Polym. Lett.* 1969. V. 7. P. 287–292. <https://doi.org/10.1002/pol.1969.110070408>
269. Coates G.W., Moore D.R. Discrete metal-based catalysts for the copolymerization of CO<sub>2</sub> and epoxides: discovery, reactivity, optimization, and mechanism // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. V. 43. P. 6618–6639. <https://doi.org/10.1002/anie.200460442>
270. Darensbourg D.J. Making Plastics from Carbon Dioxide: Salen metal complexes as catalysts for the production of polycarbonates from epoxides and CO<sub>2</sub> // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 2388–2410. <https://doi.org/10.1021/cr068363q>
271. Kozak C.M., Ambrose K., Anderson T.S. Copolymerization of carbon dioxide and epoxides by metal coordination complexes // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 376. P. 565–587. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.08.019>
272. Thayer A. Greener routes to polymers. *Chem. Eng. News*. 2015. № 4. URL: [https://cen.acs.org/articles/93/i4/Greener-Routes-Polymers.html?ref=search\\_results](https://cen.acs.org/articles/93/i4/Greener-Routes-Polymers.html?ref=search_results) (accessed November 23, 2021)
273. Langanke J., Wolf A., Hofmann J., Böhm K., Subhani M.A., Müller T.E., Leitner W., Gürtler C. Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) as sustainable feedstock for polyurethane production // *Green Chem.* 2014. V. 16. P. 1865–1870. <https://doi.org/10.1039/C3GC41788C>
274. Subhani M.A., Gürtler C., Leitner W., Müller T.E. Nanoparticulate TiO<sub>2</sub> -supported double metal cyanide catalyst for the copolymerization of CO<sub>2</sub> with propylene oxide // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 2016. P. 1944–1949. <https://doi.org/10.1002/ejic.201501187>
275. Tran D.K., Rashad A.Z., Darensbourg D.J., Wooley K.L. Sustainable synthesis of CO<sub>2</sub> -derived polycarbonates from D-xylose // *Polym. Chem.* 2021. V. 12. P. 5271–5278. <https://doi.org/10.1039/D1PY00784J>