

УДК 547.291; 542.941.7

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПАРАДИГМА ПРИМЕНЕНИЯ CO₂ КАК C1-СИНТОНА В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ: I. СИНТЕЗ ГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ, МЕТАНОЛА И МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

© 2022 г. Н. Ю. Кузнецов^{a, b, *}, А. Л. Максимов^a, И. П. Белецкая^c

^a ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН» (ИНХС РАН),
Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 29

^b ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН» (ИНЭОС РАН),
Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28

^c ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»,
Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

*e-mail: nkuznff@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 12.10.2022 г.

После доработки 22.10.2022 г.

Принята к публикации 24.10.2022 г.

Неконтролируемый рост концентрации CO₂ в атмосфере Земли – причина все ускоряющегося глобального потепления. Разогревание атмосферы и рост парциального давления CO₂ провоцируют множественные негативные, катастрофические явления глобального масштаба. В тоже время CO₂ – уникальный и практически неисчерпаемый источник синтетического углерода (C1-синтон). В различных странах уже более 20 лет проводится хорошо финансируемое, обеспеченное разнообразной научно-промышленной инфраструктурой, масштабное изучение процессов трансформации CO₂ в химически ценные продукты (карбоновые кислоты, линейные органические карбонаты, мочевины и ее производные, метанол, диметилловый эфир, индустриальные газы – CO, метан, высшие углеводороды, продукты тонкого органического синтеза) для сокращения выбросов CO₂ в атмосферу. В России данная проблема осталась практически незамеченной. Поэтому авторы поставили задачу в данном обзоре привлечь внимание химиков к возможностям использования CO₂ в синтезе и тем достижениям, которые достигнуты в этом вопросе, в частности, синтезе гидроксibenзойных кислот, метанола и муравьиной кислоты.

Ключевые слова: углекислый газ, CO₂, C1-синтон, реакция Кольбе–Шмитта, салициловая кислота, метанол, муравьиная кислота, катализ

DOI: 10.31857/S0514749222120011, **EDN:** MWLQFQ

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

1. СОСТОЯНИЕ И ПУТИ ХИМИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ ЭМИССИИ CO₂
2. ПУТИ ТРАНСФОРМАЦИИ CO₂ В ИНДУСТРИАЛЬНО ЦЕННЫЕ ПРОДУКТЫ
 - 2.1. СИНТЕЗ ГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ КАРБОКСИЛИРОВАНИЕМ ФЕНОЛОВ

2.2. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ CO₂ В МЕТАНОЛ2.3. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ CO₂ В МУРАВЬИНУЮ КИСЛОТУ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

ВВЕДЕНИЕ

Не существует сегодня соединения, получившего такого пристального внимания во всем мире, как углекислый газ (CO₂). Углерод – ключевой элемент, основа существования жизни на Земле и разнообразия органических молекул. Молекула CO₂ выступает универсальным углеродным медиатором, связывая «живую» и «неживую» материю, а вместе с водой и солнечным светом CO₂ образует «жизненную триаду» необходимую для воспроизводства и роста живых систем. Не удивительно поэтому, что общее количество «живого» ежегодно рециркулируемого углерода земной и морской среды представляет огромное количество материи – около 200 Гт (в расчете на чистый углерод CO₂) [1]. В последние десятилетия деятельность человека, связанная с сжиганием и переработкой ископаемых источников углеводородов, строительством, сельским хозяйством и т.д., стала еще одной причиной значительной эмиссии CO₂, общее количество которой превышает 10 Гт/г. Половину количества этого антропогенного CO₂ био- и гидросфера успевает поглотить, тогда как вторая половина просто накапливается в атмосфере Земли, приводя к крайне опасному явлению – избыточному «парниковому эффекту», ответственному за постоянное увеличение температуры. В качестве примера приведен график изменения средней

температуры в апреле в период с 1880 по 2022 гг. (рис. 1) [2] (ссылка на интернет-ресурс).

График демонстрирует выраженную тенденцию аномального температурного роста (красная линия тренда), составляющего в среднем +0.79°C за вековой период. Особенно примечательно устойчивое повышение температуры с 2016 г. При этом общий рост значений температуры коррелирует с изменением концентрации CO₂ в атмосфере.

Последствия аномального увеличения температуры имеют множественные негативные эффекты. Согласно климатическому прогнозу на 2016–2035 гг. (Special Report on Emission Scenarios (SRES) сценарий A1B) только на Европейской территории температурный эффект в летний сезон приведет к снижению количества осадков на 10–20% [1], что очевидным образом негативно скажется на урожайности сельскохозяйственных культур. Из-за глобального потепления уже сейчас нарастает сила и частота экстремальных явлений (разрушительных циклонов 4-й и 5-й категорий, аномальных волн тепла и холода) [1]. В результате роста парциального давления CO₂ в атмосфере возникает эффект подкисления мирового океана, что приводит к гибели кораллов и некоторых видов планктона, адсорбирующих CO₂ в процессе жизнедеятельности [1].

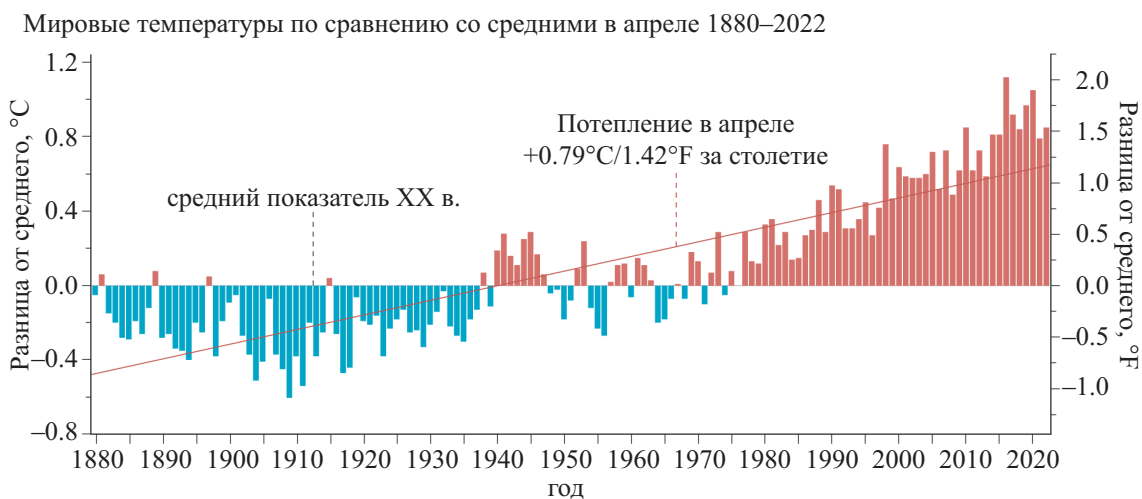


Рис. 1. Глобальная температура Земли в апреле месяце 1880–2022 гг. [2]

Частичное таяние льдов и подъем уровня мирового океана, вызванные потеплением, страшны еще и тем, что большинство людей живет на побережьях. Площади земли, находящиеся под угрозой затопления, составляют 2% мировой территории, тогда как количество населения на этих территориях в динамике составляет 10–12% от мирового (к 2060 г. до 1.4 млрд. чел.) [3, 4]. Прогнозируемый подъем океанического уровня при неблагоприятном росте температуры из-за «парникового эффекта» составляет по разным сценариям в области 1.0–1.5 м. Такой подъем уровня воды приведет к затоплению многих экономически важных прибрежных регионов. В частности, будет затронута плодородная дельта Нила в Египте, а в Бангладеш под водой может оказаться от 12 до 28% территории страны. Под угрозой находятся огромные прибрежные города США, Индии, Китая и Европы [4]. Особое беспокойство вызывают климатические изменения в арктических областях. Ледяной щит арктических морей сокращается и может полностью исчезнуть в летние месяцы в ближайшем будущем. Как следствие роста температуры воды усилится эмиссия в атмосферу растворенного в воде CO₂. Много более катастрофические последствия потепления ожидаются на материковой части арктического региона. В ближайшие 30 лет таяние вечной мерзлоты нанесет ущерб экономике России в 422–865 млрд. руб. из-за расходов на инфраструктуру и ликвидацию последствий техногенных аварий, в зависимости от скорости индустриализации и урбанизации Российской Арктики [5–7]. Ожидается также усиление эмиссии CO₂ и метана из газогидратов (клатратные соединения метана с кристаллами льда), а «парниковый эффект» последнего, как «потенциал парникового эффекта» (GWP)¹, в 23 раза сильнее относительно GWP CO₂ [1, 8]. Изменение климата касается,

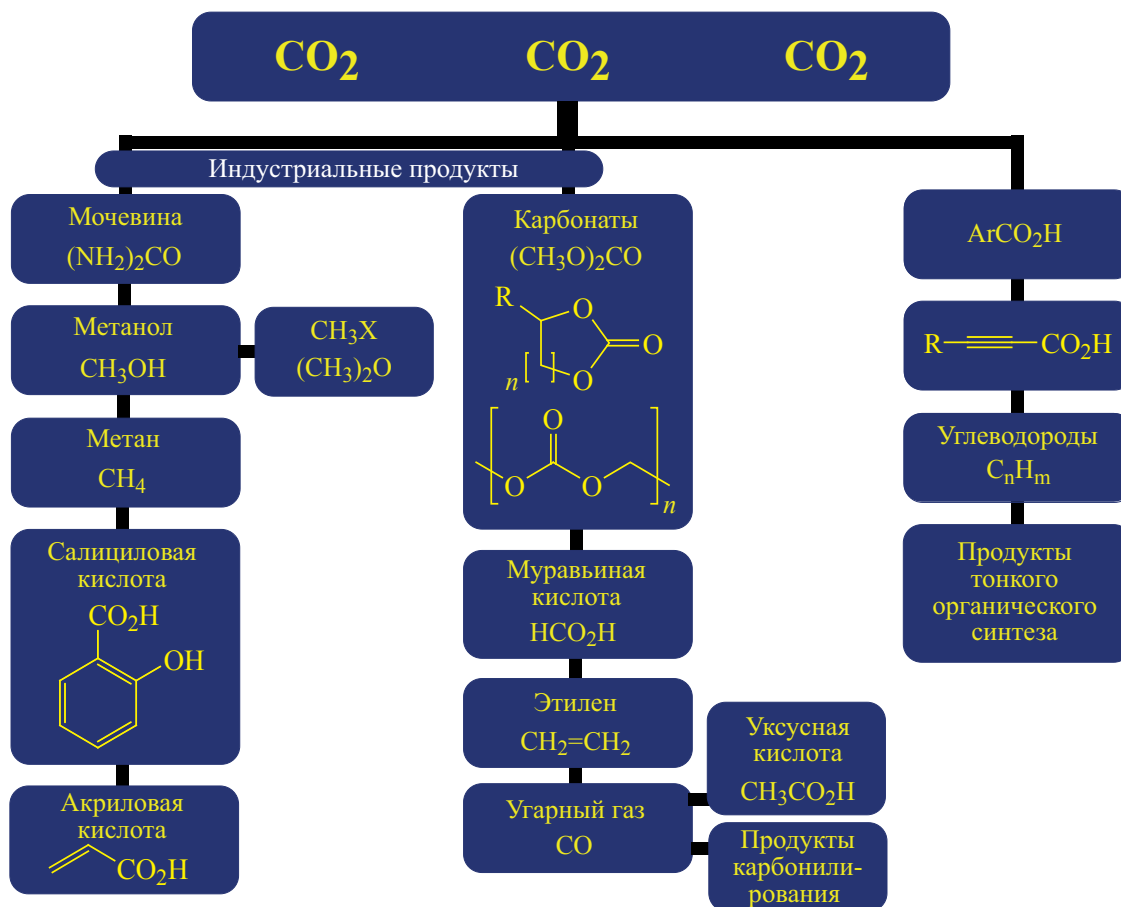
¹ GWP Потенциал парникового эффекта – индекс, основанный на радиационных свойствах хорошо смешанных парниковых газов, измеряемый как радиационное воздействие единицы массы данного хорошо смешанного парникового газа в сегодняшней атмосфере, просуммированный через выбранный временной интервал в сравнении с CO₂. GWP представляет собой комбинированный эффект разной продолжительности времени, в течение которого парниковые газы остаются в атмосфере и их относительной эффективности в поглощении уходящего инфракрасного излучения. Киотский протокол основан на GWP рассчитанный за 100-летний период.

прежде всего, таких важных для человека элементов, как воздух, вода и почва – снижается качество и доступность чистой воды, происходит деградация прибрежных и открытых океанических вод, загрязнение городского воздуха, ускоренное истощение, опустынивание и загрязнение культивируемых почв. При этом серьезное сокращение биосферы, уничтожение лесов, эксплуатация рыбных и животных ресурсов имеет глубокое и сложное негативное воздействие на климат. Для преодоления угрозы нарастающих климатических изменений, на межгосударственном уровне в рамках Парижского соглашения по климату установлены задачи по снижению эмиссии парниковых газов [9]. Большинство индустриальных стран разработали и реализуют долгосрочные программы сокращения выбросов углекислого и других парниковых газов. В частности, Европейский союз к 2030 г. должен сократить эмиссию парниковых газов на 55%, а к 2050 г. стать климат-нейтральным государственным объединением [10]. Согласно отчету EDGAR (The Emissions Database for Global Atmospheric Research) 2021 г., в ключевых странах-эмитентах CO₂ (Россия, США, ЕС, Индия, Япония, за исключением Китая, где эмиссия увеличивается) наметилась тенденция к снижению выбросов углекислого газа, однако, только Евросоюз четко обозначил полную углеродную нейтральность [11].

1. СОСТОЯНИЕ И ПУТИ ХИМИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ ЭМИССИИ CO₂

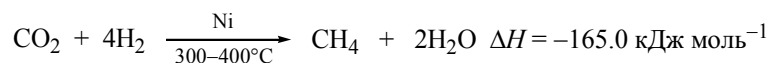
Вместе с тем острейшая климатическая проблема, связанная с CO₂, открыла перед химиками возможность рассмотреть эту молекулу как уникальный и практически неисчерпаемый источник углерода в виде C1-синтона. Мировым научным и индустриальным сообществом предприняты колоссальные совместные усилия для развития эффективных процессов извлечения CO₂ из воздуха и промышленных газов и превращения его ценные химические соединения (схема 1), такие как карбоновые кислоты (включая ненасыщенные производные), линейные и циклические карбонаты, мочевины и ее производные, метанол, диметилэфир, индустриальные газы – CO, метан, высшие углеводороды и множество структурно сложных органических соединений [12–22].

Схема 1. Ценные продукты из углекислого газа



Следует подчеркнуть, что в ЕС, Великобритании, Канаде, Японии, Китае, США, Индии, Австралии и др. странах существует не просто программа, а разработана единая научно-промышленная стратегия развития в направлении нулевой эмиссии и утилизации CO₂. Для реализации этой стратегии привлечены многочисленные научные лаборатории при институтах и университетах с разнообразной научной инфраструктурой для интенсивных и качественных исследований в области CCUS (CO₂ Capture, Utilisation, Transport and Storage) [23]. В частности, Европейский консорциум исследовательской инфраструктуры (ERIC) – юридическое лицо в соответствии с законодательством ЕС, цель которого – создание и управление через своих членов исследовательской инфраструктурой европейского значения на неэкономической основе. ERIC предлагает открытый транснациональный доступ исследователям из промышленных компаний, малых и средних предприятий бизнеса, а также объединенных коллективов из промыш-

ленности и научных образовательных исследовательских учреждений к более чем 80 исследовательским центрам CCUS мирового класса по всей Европе. Объекты инфраструктуры находятся в 18 странах Европы, включающих множество современных синхротронных установок, центров нейтронного излучения, расчетных компьютерных центров, ЯМР, исследовательских институтов (Австрия, Хорватия, Чехия, Венгрия, Германия, Великобритания, Италия, Польша, Румыния, Словения, Франция, Испания, Швейцария и др.). Исследования ведутся при участии энергетических, нефтегазовых промышленных партнеров (Électricité de France; TotalEnergies), чем обеспечивается доступ к пилотным установкам для тестирования новых технологий и катализаторов с возможностью имплементации результатов для практического применения. В период с 2016 по 2020 гг. реализовывался крупный проект Power-to-Gas [24], – разработка технологий метанирования CO₂ через каталитический или биологический

Схема 2. Реакция метанирование CO₂ Сабатье (1902 г.)

бактериальный пути. В основе технологии промышленного метанирования лежат источники возобновляемой электроэнергии, предоставляющие электрический ток для электролиза воды и получения водорода. Последний в ходе реакции Сабатье (схема 2) восстанавливает углекислый газ в метан [25, 26], направляющийся в существующую газовую инфраструктуру и далее потребителям.

Поскольку программа Power-to-Gas завершилась в 2020 г., задачей построенных в рамках проекта мощностей стало достижение уровня конкурентоспособности к 2025 г. Существующая энергетическая дорожная карта ЕС предполагает сокращение выбросов парниковых газов к 2050 г. на 80–95% за счет внедрения экологически устойчивых и экономически целесообразных источников энергии [27].

В США поддержка исследований по CO₂ имеет выраженный практический характер и обладает высоким уровнем финансирования со стороны государства и крупного бизнеса. Департамент энергетики США (DOE) поддерживает долгосрочную программу исследований и разработок по CCS (Carbon Capture and Storage) [28], включенную в более общую энергетическую программу по ископаемому топливу FECM (Fossil Energy and Carbon Management Research, Development, Demonstration, and Deployment program) [29]. В период с 2010 по 2021 гг. только на программу FECM Конгресс США выделил огромную сумму в \$ 7.3 млрд. (эквивалентно ~ 438 млрд. руб.), основная часть которой была направлена на CCS. Кроме того, Конгресс выделил единовременные ассигнования в размере \$ 3.4 млрд. для CCS в Законе о восстановлении и реинвестировании Америки от 2009 г. (ARRA; PL 111-5). Конгресс поддержал продолжающиеся федеральные инвестиции в исследования и разработки в области CCS, включая финансовую поддержку демонстрационных проектов посредством процесса ассигнований и повторных разрешений Министерства энергетики на исследования, предусмотренные Законом об энергетике 2020 г. (раздел Z Закона о сводных ассигнованиях, 2021 г.; P. L. 116-260). Краеугольным камнем инновацион-

ных исследований США в области CCS выступает National Carbon Capture Center (NCCC), позволяющий заполнить пробел между научными лабораторными исследованиями и созданием коммерческих технологических процессов во всех основных направлениях CCS [30]. Спонсорами исследований помимо DOE выступают и крупные промышленные партнеры (Southern Company, British Petroleum, American Electric Power, TotalEnergies, ExxonMobil, Peabody и др.). Прогнозируется, что по мере укрупнения установок и увеличения мощностей метанирования и других химических превращений возникнет проблема выработки достаточного количества «зеленого» CO₂, доступные запасы которого будут сокращаться. Таким образом, технологии извлечения CO₂ из воздуха и газов электростанций и энергетических установок будут играть все большую роль. Согласно оценкам для выполнения сценария «нулевой эмиссии» в США потребуется 1.8 Гт CO₂ ежегодно и 1000 заводов по его улавливанию [31], что, по-видимому, может быть спроецировано и на другие страны-участники Парижского соглашения.

На основании приведенных фактов можно утверждать, что уже сейчас заложена основа новой промышленной революции – переход на эффективные экологически нейтральные процессы с так называемым низким «углеродным следом» и соответствующей глубокой перестройкой энергетического, транспортного и промышленного секторов экономики. В этом контексте имеет большое значение разработка процессов карбоксилирования в синтезе мономеров для полимеризации, лекарственных субстанций, промышленных растворителей и крупнотоннажных химикатов (метанол, муравьиная кислота, диметилкарбонат, мочевины, метиламины и т.д.) для того, чтобы конечный коэффициент «углеродного следа» в продукте и воздействие на климат было минимальным. Стимулирование перехода промышленного сектора различных стран на «зеленые» технологии предполагает введение специального трансграничного налога на «углеродный след» СВМ (Carbon Border Adjustment Mechanism). Планируется, что

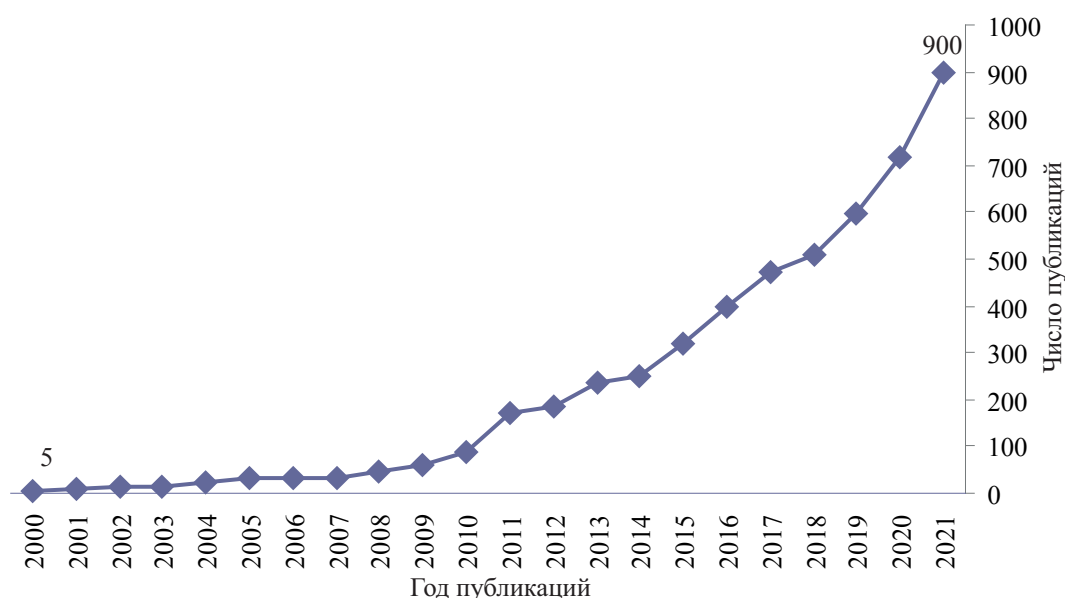


Рис. 2. Изменение публикационной активности по термину «Carbon capture and utilization» в Scopus

так называемый «углеродный налог» на наиболее «углеродинтенсивные» товары (цемент, железо и сталь, алюминий, удобрения, электроэнергия) начнет взиматься с 2026 г. в ЕС [32], а в перспективе – на нефть нефтепродукты и газ. Оценочно в России к 2030 г. дополнительная налоговая нагрузка из-за СВАОМ может составить 191–760 млрд. руб./г. [33], что будет оказывать серьезное давление на российскую промышленность (и аналогичных стран-поставщиков нефтехимического сырья) и наоборот оказывать финансовую поддержку странам с

продвинутой «зелеными» технологиями. Все эти глубокие изменения объективно отражаются в экспоненциальном росте числа публикаций по теме использования углекислого газа. В качестве примера приведены графики публикационной активности из базы данных Scopus за период с 2000 по 2021 гг. по ключевым словам: «carbon capture and utilization» (CCU) (рис. 2) и «CO₂» (рис. 3).

Как видно из графиков, за последние 20 лет рост числа публикаций связанных с CO₂ составил

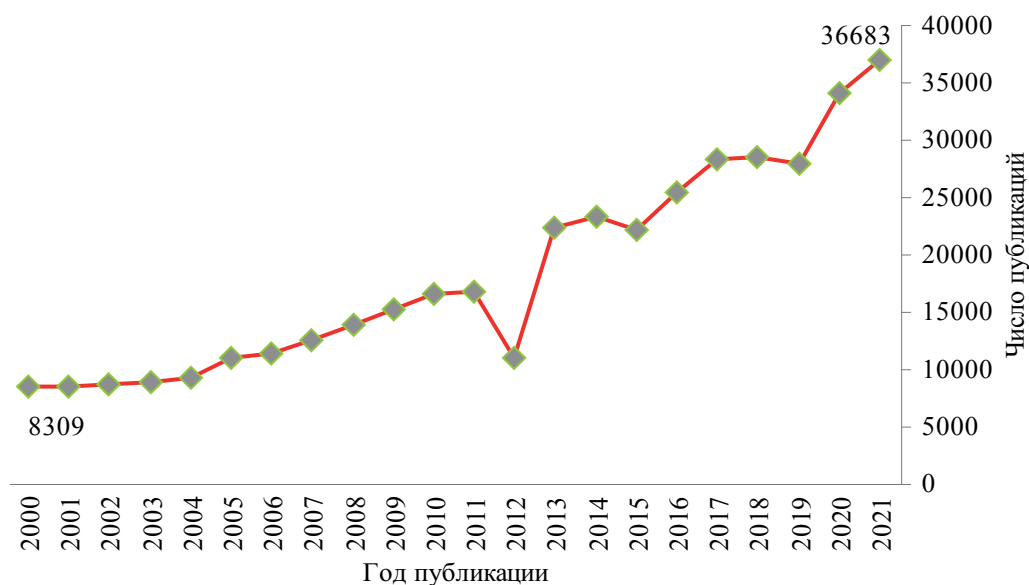
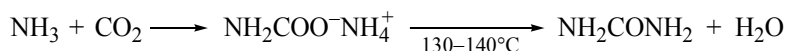


Рис. 3. Изменение числа публикаций по термину «CO₂» в Scopus

Схема 3. Первый синтез мочевины из CO₂ Базарова (1868 г.)

более чем в 4 раза, но наиболее взрывной рост в 180 раз отмечается для темы «carbon capture and utilization». Публикации по CO₂ (рис. 3) охватывают все области знаний и отражают общий интерес к климатической повестке, тогда как прогресс по теме CCU (рис. 2) находится в полной взаимосвязи с началом финансовой поддержки исследований с 2010 г. При этом, кроме прямой практической направленности, интерес ученых к молекуле CO₂ обусловлен фундаментальной проблемой ее химической инертности и поиску новых методов вовлечения CO₂ в современные химические процессы, включая каталитические, электро- и фотохимические реакции. Благодаря этим мощным стимулам направления, связанные с молекулярными превращениями CO₂, находятся на вершине текущих мировых исследований.

Проводя анализ научных статей за период 2000–2022 гг. по химическим превращениям углекислого газа, индексируемых той же базой данных Scopus с учетом Российской аффилиации авторов, можно сделать интересные выводы: во-первых, систематических исследований посвященных новым трансформациям CO₂ за последние 22 г. в России не проводилось, а основными темами исследований стали синтез карбонатов и поликарбонатов [34–45], разные процессы восстановления CO₂ в низкомолекулярные промышленные продукты (метанол, диметилкарбонат, производные муравьиной кислоты) [46–53]; во-вторых, имеется чрезвычайно мало работ по изучению карбоксилирования органических соединений [54–56], хотя эта тема очень популярна в мире. Это достаточно необычно и, тем более, удивительно, что основы химического использования углекислого газа еще в 1868 г. заложил русский химик Александр Иванович Базаров, когда из CO₂ и NH₃ впервые осуществил прямой синтез мочевины (схема 3) [57, 58], ранее полученной Фридрихов Вёлером в 1828 г. изомеризацией цианата аммония [59]. В настоящее время Базаровский синтез мочевины один из самых масштабных химических процессов с использованием CO₂, составлявший в 2020 г. около 229 млн. т [60].

2. ПУТИ ТРАНСФОРМАЦИИ CO₂ В ИНДУСТРИАЛЬНО ЦЕННЫЕ ПРОДУКТЫ

2.1. СИНТЕЗ ГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ КАРБОКСИЛИРОВАНИЕМ ФЕНОЛОВ

С точки зрения синтетической химии, CO₂ – исключительно предпочтительный реагент, поскольку это самый доступный, не токсичный, негорючий, дешевый и возобновляемый «зеленый» источник углерода. Все реакции CO₂ можно разделить на два типа: с сохранением (карбонаты, карбаматы, мочевины, неорганические карбонаты, их полимерные аналоги) или уменьшением степени окисления углерода [карбоновые кислоты (+3), HCOOH(+2), CO(+2), H₂CO(0), CH₃OH(–2), CH₄(–4) и др.]. Для последних требуется значительная затрата энергии (особенно при достижении степени окисления +2 и ниже), так как молекула CO₂ очень стабильна и находится глубоко внизу по потенциальной энергии [$\Delta G(\text{CO}_2) = -396$ кДж/моль]. Поэтому традиционные способы вовлечения CO₂ в реакции органического синтеза предполагают формирование реакционноспособных нуклеофильных производных. В случае связывания CO₂ – это неорганические анионы или амины, для реакций карбоксилирования – металлоорганические соединения, при восстановительных реакциях с использованием водорода – металлгидридные интермедиаты, а для радикальных реакций – соответствующие анион-радикалы. В органическом синтезе карбоксилирование реализуется через металлоорганические соединения с поляризованной связью С-металл, в основном, литий- и магний-органические. Такие реакционноспособные реагенты налагают ограничения как по функциональным группам, присутствующим в реагентах, так и реакционной среде (безводной и инертной). Применение менее активных цинк- и бор-органических соединений более удобно, но также требует дополнительной префункционализации. Перспективным методом, безусловно, можно считать СН-карбоксилирование, когда осуществляется селективная каталитическая активация доступных СН-связей в молекуле с помощью направляющих групп или в присутствии

основания. Что касается большого класса восстановительных процессов CO_2 промышленного назначения, то здесь эффективны методы с использованием водорода и разнообразных гомо- и гетерогенных каталитических систем. Водород, выступая сильным восстановителем, обеспечивает отрицательную энергию Гиббса всего химического процесса, а подбор катализатора и условий проведения реакции позволяет получать целый спектр ценных продуктов. Таким образом, решение «энергетической» проблемы активации CO_2 – одна из основных при реализации любых химических процессов его трансформации. Без сомнения, главной движущей силой развития химических методов трансформации CO_2 выступает успешная реализация проектов промышленного синтеза на его основе, для чего требуется соблюдение баланса востребованности продукта и его себестоимости. На сегодняшний день целесообразны и успешно реализованы промышленные производства мочевины, гидроксibenзойных кислот из фенолята по реакции Кольбе–Шмитта, метанола, «зеленого» метана, оксида углерода(II), муравьиной кислоты, циклических и поликарбонатов. Кроме мочевины, одно из старейших производств – получение салициловой кислоты (схема 4) [61]. Первооткрыватель метода Кольбе пропускал поток углекислого газа через железную реторту с безводным чрезвычайно гигроскопичным фенолятом натрия при 180°C , при этом образовывался фенол, отгоняющийся из реакционной смеси при нагревании до $220\text{--}250^\circ\text{C}$. Таким способом получают салициловую кислоту с выходом не более 50% [62, 63].

Шмитт модифицировал метод Кольбе [64], проводя карбоксилирование фенолята под давлением CO_2 при $120\text{--}130^\circ\text{C}$, что позволило добиться практически количественного выхода продукта. В модификации Марасса устранена трудоемкая стадия получения безводного фенолята через использование карбоната калия [65, 66]. Реакция Кольбе–Шмитта стала основой промышленного метода синтеза салициловой кислоты [61], где используют безводный фенолят натрия, который нагревают при 100°C и 5 атм. CO_2 , а затем карбоксилируют несколько часов при $150\text{--}160^\circ\text{C}$. В качестве примесей образуются 2- и 4-гидроксиизофталевые кислоты, 4-гидроксibenзойная кислота. Последняя получается в виде целевого продукта при проведении карбоксилирования феноксида калия при 190°C . Карбоксилированием *m*-аминофенола в растворе KHCO_3 при 85°C и 30 атм. CO_2 получают *n*-аминосалициловую кислоту. Показано, что на первой стадии феноксид калия и CO_2 при температурах от 20 до 70°C образуют карбонатный комплекс **K1–K4** (схема 4), структура которого точно не определена [67]. Выше 70°C этот комплекс не стабилен и термически разлагается на исходные компоненты. В родственном $\text{Co}(\text{Salen})\text{-}2,4\text{-динитрофенолятом}$ комплексе (**A**) CO_2 под давлением внедряется по связи Co-O , образуя равновесную смесь карбонатных комплексов бетаинового (**B**) и циклического (**C**) строения, что подтверждается ИК спектрами [68].

В то же время сам карбонатный комплекс **K** – побочный продукт, а не интермедиат на координате реакции Кольбе–Шмитта, так как только

Схема 4

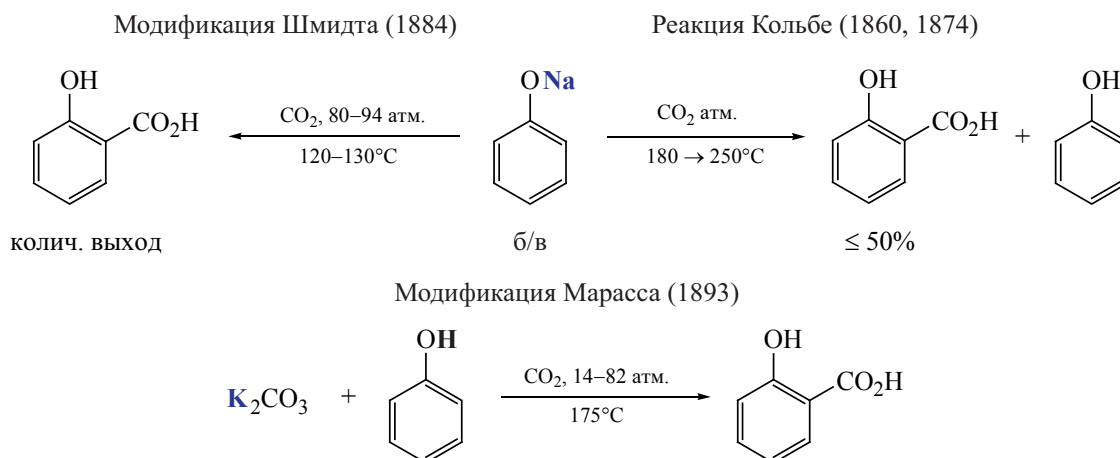
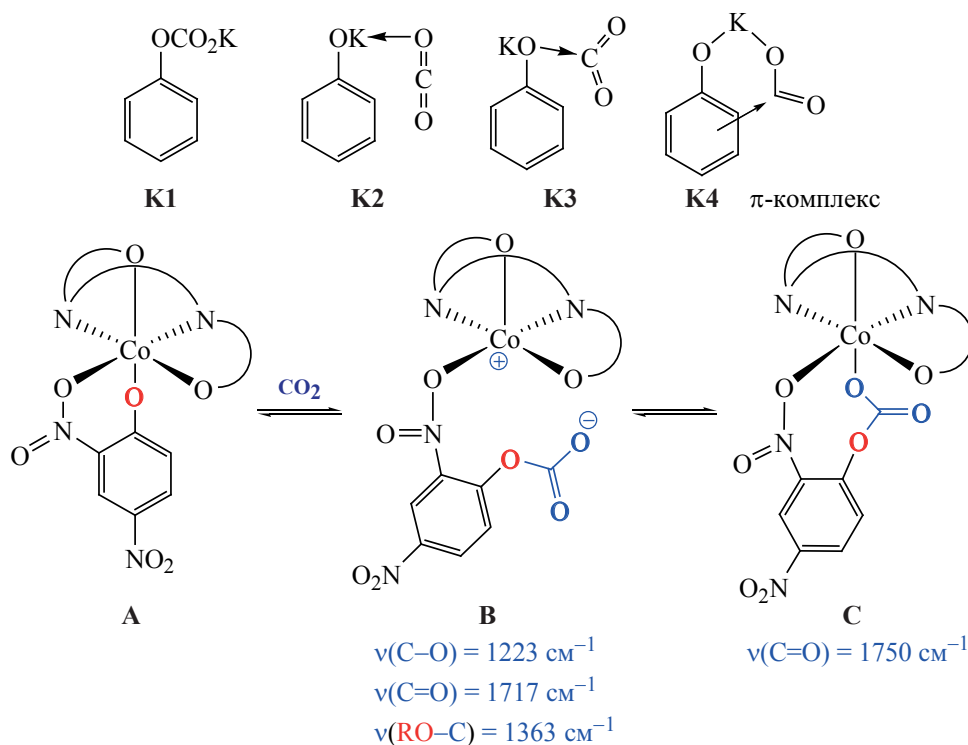


Схема 5



разложение **К** при температурах выше 120°C под давлением CO₂ приводит к образованию салициловой кислоты. Поэтому особенно привлекательно выглядят результаты по низкотемпературному получению салициловой кислоты [69].

При 50 атм. CO₂ и 20°C происходит быстрое карбоксилирование фенолята калия – всего за 5 мин образуется смесь салициловой и *para*-гидроксибензойной (**ПГБК**) кислот (~2:1, 20%) вместе с карбонатным комплексом (схема 6). Последний совершенно инертен к дальнейшим превращениям, так как состав реакционной смеси не изменяется со временем. Комплекс селективно образуется из фенолята калия за 24 ч при атмосферном давлении CO₂. Циклическое 3-х кратное

нагревание смеси при 150°C в атмосфере азота и повторное действие CO₂ при 30°C позволяет достичь 47% выхода смеси кислот. Во время термического разложения карбонатного комплекса карбоксилирования не происходит, если CO₂ удаляется из сферы реакции. Эта находка открывает возможность мягкого управляемого проведения реакции Кольтбе–Шмитта. Селективность образования ПГБК значительно увеличивается при использовании тетраалкиламмониевых фенолятов и достигает 96–100% (схема 7) [70].

Из-за недостаточной термической стабильности аммониевых солей температура реакции ограничена 125°C. Наилучший выход ПГБК (56%, селект. 97%) достигался с PhO⁻Me₄N⁺ при исполь-

Схема 6

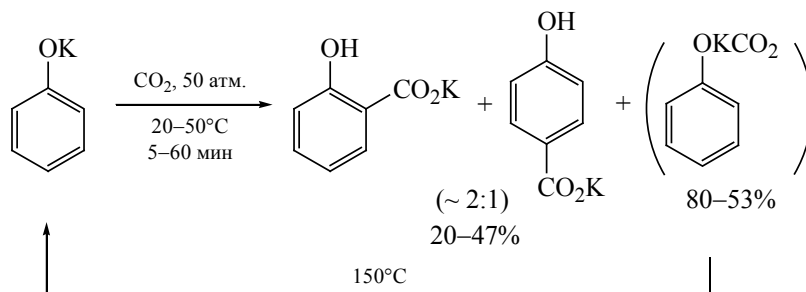
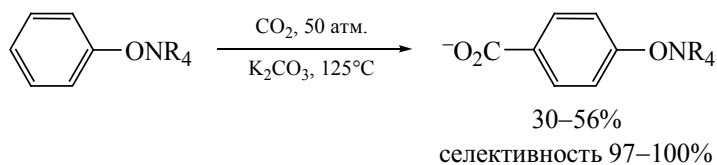


Схема 7



R = Me, Et, Pr, Bu.

зовании добавки 3.4 экв K_2CO_3 . Также было изучено влияние других катионов (Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) на протекание карбоксилирования фенолов [71]. Было найдено, что карбоксилирование фенолятов магния, кальция и бария при $260^\circ C$ дает смесь салициловой, ПГБК и дикарбоновых кислот (4- и 2-гидроксиизофталевые кислоты) с высоким общим выходом (схема 8).

Заметно влияние двухвалентных металлов на выход и селективность образования салициловой кислоты, где наилучший результат показал фенолят магния.

Значительный прогресс в гидроксильровании фенолов был достигнут при использовании добавки мезитола (схема 9) [72]. Генерированное из гидрида натрия и соответствующего фенола натриевое производное нагревают в условиях синтеза Кольбе при $185^\circ C$ и 1 атм. CO_2 , что дает 38% салициловой кислоты (2% ПГБК). Однако добавка 0.5 экв мезитола удваивает выход продукта до 76% (11% ПГБК), а 1 экв мезитола приводит к увеличению выхода до 82% (12% ПГБК), а также увеличению скорости реакции (схема 9). В найденных условиях реакция эффективна для широкого спектра фенолов, включая донорные алкил-, метокси-, *N,N*-диметиламино- и слабоакцепторные заместители хлор и бромфенолы. В случае же сильно

акцепторной нитро-группы, карбоксилирование 3-нитрофенола не идет совсем.

На новый уровень реакцию Кольбе–Шмитта выводит ферментативное карбоксилирование, давая возможность перейти от условий нефтехимического синтеза к методам биосовместимой «зеленой» химии. Условия биокатализа кардинально отличаются от высокотемпературного синтеза в безводных условиях с агрессивными щелочными реагентами, что может решить перманентные проблемы с региоселективностью карбоксилирования и последующей очисткой [73–75].

Особенно интересные результаты получены для процесса с применением обратимой декарбоксилазы салициловой кислоты (ДСА), продуцируемой дрожжевыми грибами *Trichosporon moniliforme* WU-0401 [76]. ДСА в водном насыщенном растворе (3М) $KHCO_3$ превращает фенол 40 мМ при $30^\circ C$ за 9 ч в салициловую кислоту (27%) со 100% селективностью (схема 10).

Под действием фермента в реакцию карбоксилирования вступают резорцин (1,3-дигидрокси-), пирокатехин (1,2-дигидрокси-) и *m*-аминофенол, что указывает на хорошую субстратную толерантность ДСА. Более детальное исследование показало высокую эффективность ДСА для получения *n*-аминосалициловой кислоты (схема 11) [77].

Схема 8

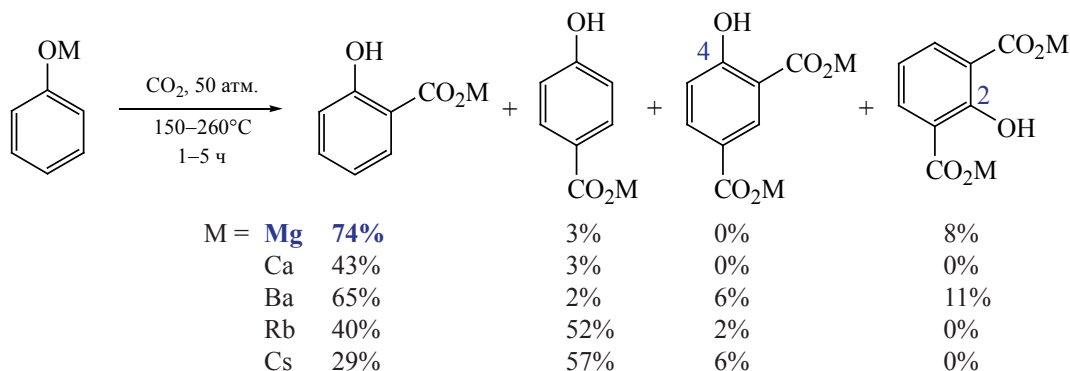
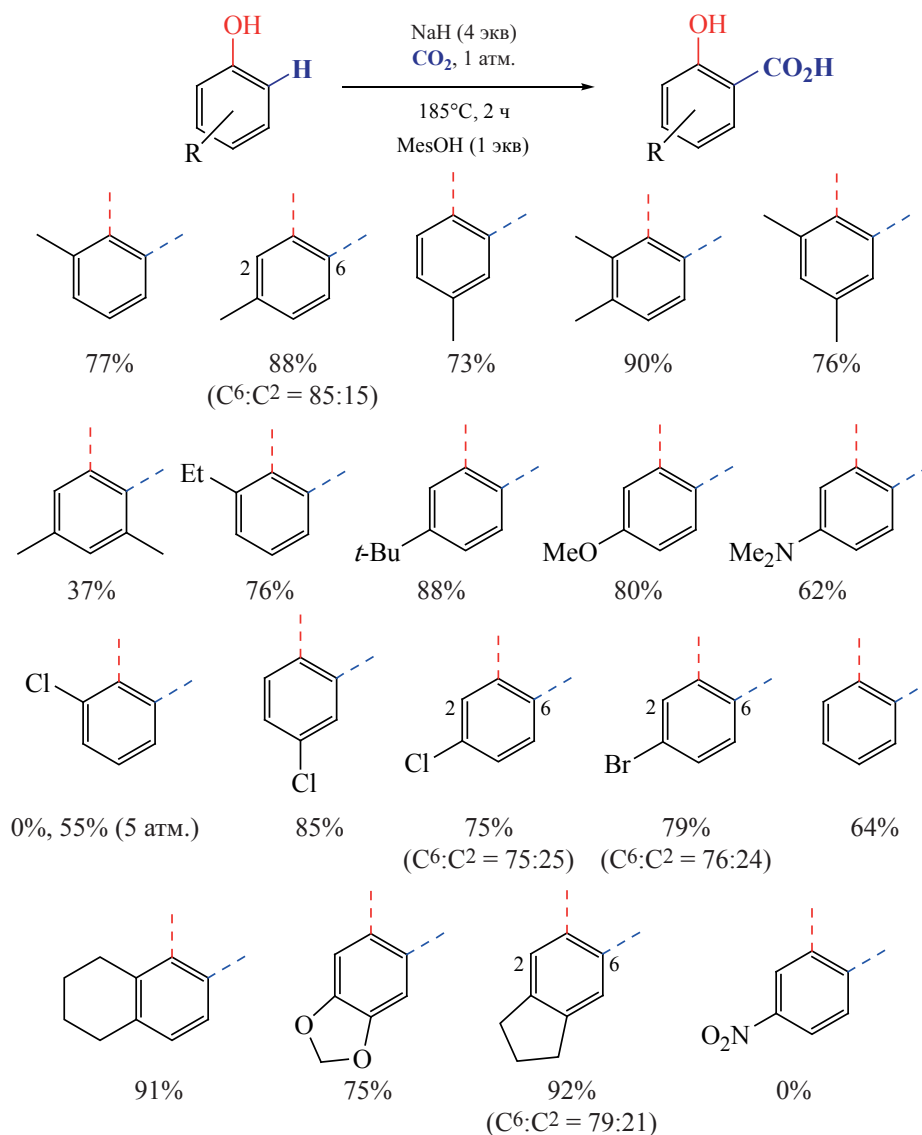


Схема 9



Цельноклеточное энзиматическое карбоксилирование *m*-аминофенола в 2М водном растворе КНСО₃ при 30°C в фосфатном буфере (рН 6) за 24 ч дает 70% *n*-аминосалициловой кислоты без побочных продуктов.

Поскольку энзиматические реакции обратимы, а их кинетика и термодинамика благоприятствуют декарбоксилированию [78], был разработан оригинальный способ сдвига химического равновесия и достижения высокого выхода салициловых кислот [79]. На примере карбоксилирования резорцина и пирокатехина 10 мМ было показано, что добавка 2–5 экв тетрабутиламмонийбромид вызывает осаждение аммонийных солей 2,6- или 2,3-дигидроксибензойных кислот, смещая равновесие реакции (схема 12).

Дигидроксифенолы гораздо более легкие субстраты для карбоксилирования из-за высокой нуклеофильности анионов. Замещенные резорцины продемонстрировали превосходную активность в случае применения сильноосновных аминов, таких как *N,N,N',N'*-тетраметилгуанидин (TMG), BTMG = *трет*-бутилтетраметилгуанидин (BTMG), 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]дец-5-ен (TBD), 7-метил-1,5,7-триазабицикло[4.4.0]дец-5-ен (MTBD), 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (DBU) (схема 13) [80].

Схема 10

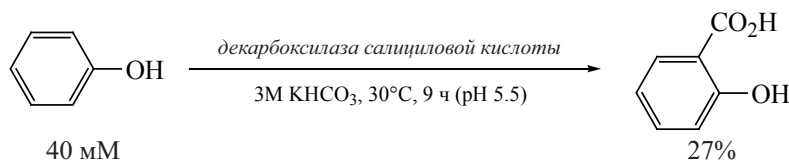
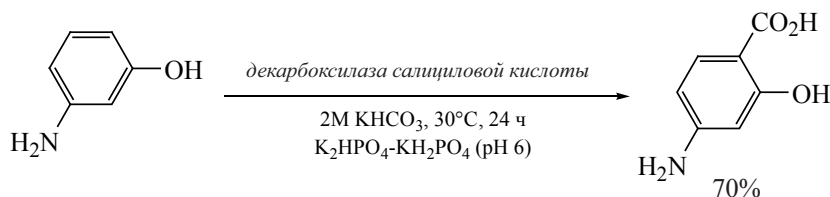


Схема 11



Среди перечисленных оснований в реакции Кольбе–Шмитта с резорцином наиболее эффективны BTMG (95%), MTBD (99%) и DBU (> 99%). Широкий спектр замещенных резорцинов легко карбоксилируется в присутствии DBU. Более того, давление CO_2 может быть снижено до атмосферного с увеличением времени реакции для достижения равного выхода продукта.

Салициловые кислоты востребованы в различных областях – выступают исходными для синтеза аспирина, *n*-аминосалициловой кислоты, других биологически активных веществ (например, ингибиторы HSP-90 [81], модуляторы глутаминовых рецепторов [82], антибиотики платенцин и платензимидин [83]). Длинноцепочечные алкилсалициловые кислоты очень востребованы как эффективные ПАВ в смеси с наноразмерным CaCO_3 для смазочно-очищающих присадок в двигателях внутреннего сгорания [84].

2.2. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ CO_2 В МЕТАНОЛ

К индустриально привлекательным методам использования CO_2 относится его восстановление

водородом в метанол. Метилловый спирт крупнотоннажный продукт (~ 110 млн. т/г. [85]), который находит множество применений в индустрии: растворитель, добавка к моторному топливу, топливо для ДВГ (октановое число 100) и в прямых метанольных топливных ячейках (DMFC), для хранения водорода (масс H_2 12.5%), а также выступает исходным реагентом для базовых химических продуктов (диметиловый эфир, диметилкарбонат, формальдегид, ароматические углеводороды, этилен, пропилен, метиламин, уксусная кислота, метилметакрилат и др.) [86, 87]. Сегодня метанол производится практически исключительно превращением синтез-газа – смеси CO/H_2 и следов CO_2 над смешанным $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ гетерогенным катализатором под давлением 50–100 атм. и температуре 200–300°C [схема 14, (1)] [88, 89]. Реализация программы по сокращению эмиссии CO_2 предполагает переход на новую технологию синтеза метанола из CO_2 [схема 14, (2)]. Однако в реальности эта технология не совсем новая, потому что реакции 1 и 2 (схема 14) имеют единую природу, где CO_2 – промежуточная частица. В случае синтез-газа вначале реализуется реакция

Схема 12

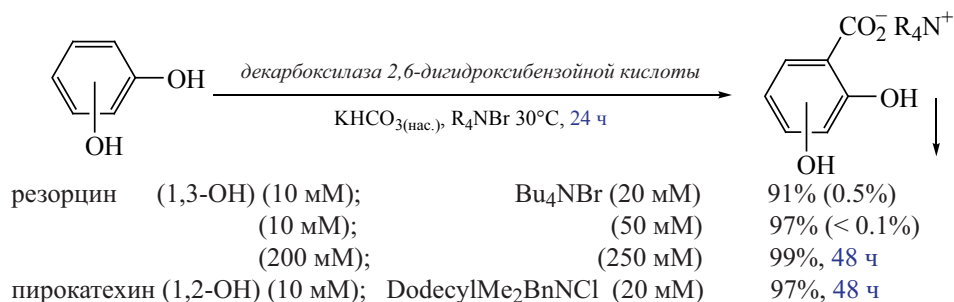
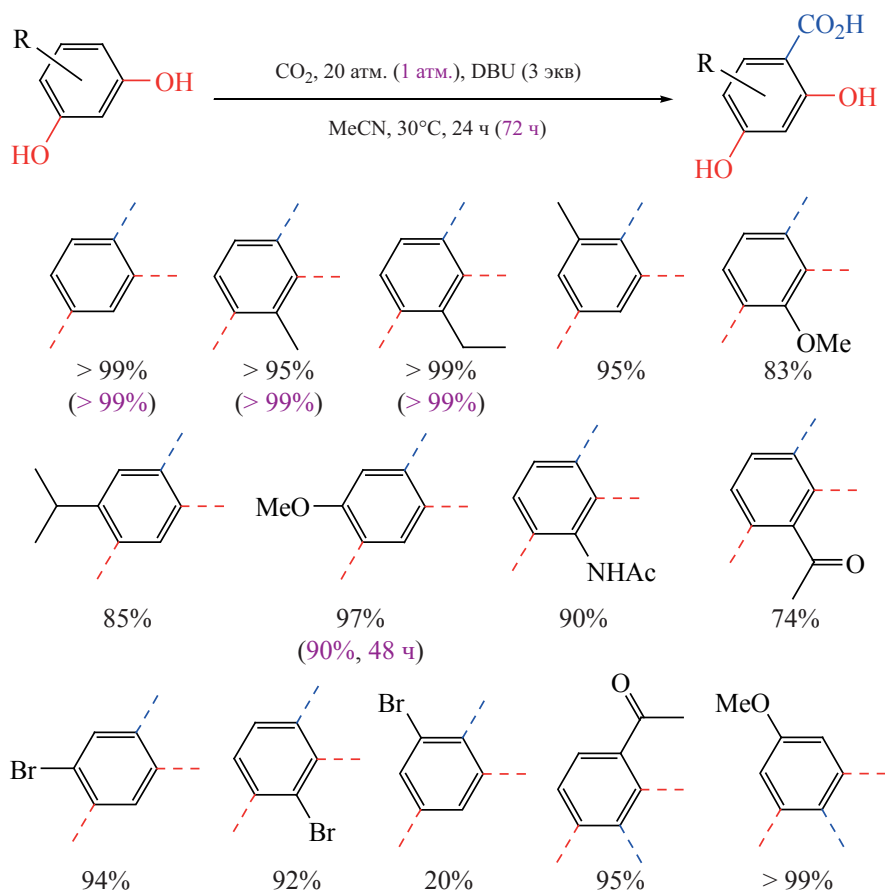


Схема 13

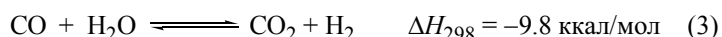
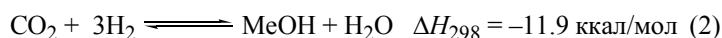


сдвига водяного газа, генерируя из CO и H₂O углекислый газ, который уже и восстанавливается до метанола [схема 14, (3)] [90].

Таким образом, тот же катализатор, что активен в процессе восстановления CO, активен и для синтеза метанола из CO₂. Более же низкий выход метанола за проход, наблюдаемый в процессе гидрирования CO₂, обусловлен термодинамическими параметрами (схема 14). При этом ключевую роль в каталитическом процессе выполняют именно частицы кристаллической меди, а не ZnO или другие добавки [91]. Однако подложка ZnO не полностью инертна. Исследование спектроско-

пическими методами поверхности Au/ZnO и Cu/ZnO в условиях синтеза метанола показало образование O-вакансий и частичного отрицательного заряда на металлических наночастицах на начальной активационной стадии катализа, что коррелировало с увеличением каталитической активности [92]. Основная проблема синтеза метанола из CO₂ обусловлена более низкой стабильностью катализатора в этом процессе. Образующаяся в реакции вода ускоряет кристаллизацию Cu и ZnO, приводя к более быстрому спеканию частиц каталитически активной фазы и связанной с этим дезактивации катализатора [93]. Показано, что агломерации подвергается не частицы меди, а ча-

Схема 14



стицы ZnO. В то же время наблюдается частичное окисление поверхности металлической меди, приводящее к потере межфазных каталитических центров [94]. Интересно, что рабочие характеристики промышленного катализатора Cu/ZnO/Al₂O₃ (Süd-Chemie, Germany) для получения метанола из CO-синтезгаза в процессе конверсии CO₂ показывают хорошую стабильность (при 250°C) и лучшую селективность по сравнению с превращением CO (S 99.96% против 99.82%), хотя производительность в последнем случае выше [95]. Среди всех публикаций по гетерогенным катализаторам синтеза метанола Cu-системам посвящено 79% работ, за ними следуют Pd-катализаторы – 11.5% и биметаллические системы – 9.5% [96]. Недавно было показано, что независимо от способа приготовления катализатора Pd/ZnO состав и каталитическая активность частиц остаются неизменными и обусловленными сплавом β-PdZn (1:1) [97]. Катализаторы на основе Cu/ZnO эффективные, дешевые и достаточно стабильные (эффективность не снижается в течение 3 лет эксплуатации). Их высокая активность стимулировала многочисленные исследования по поиску допантов, носителей, стабилизирующих основной катализатор и промотирующих синтез метанола с высокой селективностью. Кроме Al₂O₃ перспективным носителем для медных катализаторов выступает ZrO₂, обладающий отличной термической стабильностью и большой площадью поверхности. Оксид циркония благоприятствует лучшей адсорбции CO₂ и его селективной конверсии в MeOH, поскольку он менее гидрофильный и более основной допант, чем Al₂O₃. По технологии, предложенной японскими институтами, NIRE и RITE на этих катализаторах на лабораторной укрупненной установке метанол получается с высокой чистотой (99.9%) и селективностью (99.7%) в объеме 50 кг/сут, хотя равновесный выход метанола при этом составляет всего

4.6%, а эффективность катализатора 580 гр/ч/л. [98]. Оксид циркония имеет три фазовых состояния: одна фаза аморфная, а другие кристаллические – моноклинная и тетрагональная. В условиях каталитического синтеза возможны трансформации аморфной и кристаллических фаз, однако, следует отметить, все они проявляют активирующие свойства в каталитическом процессе. Отмечается высокая активность и стабильность аморфной [99] и тетрагональной [100] фазы. Другой особенностью m-ZrO₂ подложки выступает способность изменять окислительное состояние нанесенного In₂O₃-катализатора в восстановительном процессе [101]. Методами рентгеновской адсорбционной и фотоэлектронной спектроскопии показано, что нанесенный In₂O₃ восстанавливается, образует O-вакансии в InO_x (0 < x < 1.5). Причем поверхность m-ZrO₂ защищает диспергированные частицы InO_x от восстановления до In(0), в отличие от чистого In₂O₃, который такой способностью не обладает. Количество InO_x и степень восстановления определяет каталитическую активность катализатора, селективность и выход MeOH.

Важными структурирующими допантами для гетерогенных катализаторов выступают кремниевые пористые носители, обладающие большой площадью поверхности, управляемыми размерами пор, высокой термической стабильностью и устойчивостью к побочным реакциям [102–104]. Для получения метанола использовались три типа мезопористых носителя – SBA-15, MCF и KIT-6. SBA-15 имеет 2-D-структуру с длинными гексагональными параллельными пористыми каналами (размеры пор 4–12 нм), MCF – это 3-размерный мезопористый силикат с большими сферическими ячейками (15–50 нм), которые снабжены окнами меньшего диаметра (5–20 нм) на сферической поверхности ячейки [105], KIT-6 – это также 3-D

Таблица 1. Характеристики CuO/ZnO/MnO[SiO] катализаторов в синтезе MeOH^a

Катализатор	CO ₂ конверсия, %	Селективность, %		Производительность по MeOH (моль/кг _{кат} /час)
		MeOH	CO	
CuZnMn/SBA-15	5.7	>99	<1	69.8
CuZnMn/MCF	3.9	>99	<1	47.9
CuZnMn/KIT-6	8.2	>99	<1	105.3

^a Условия: 180°C, давление 40 атм., WHSV 120 л/гр_{кат}/ч, H₂:CO₂ = 3:1

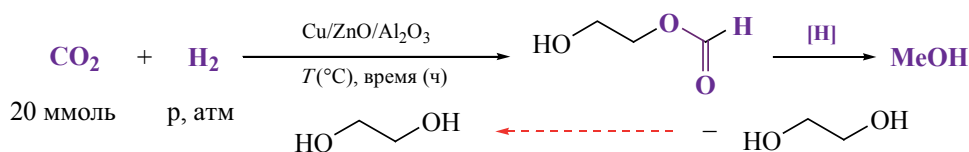
мезопористый материал, имеющий кубическую гироидную поверхность симметрии типа Ia3d [106]. Нанесенный на три мезопористых носителя CuO/ZnO/MnO катализатор демонстрирует хорошую активность и высокую селективность (табл. 1) [107].

Порядок активности катализаторов на разных носителях соответствует скорости диффузии CO₂ в различных пористых структурах. В случае КИТ-6 скорости массопереноса реагирующих веществ максимальны, что и обеспечивает наибольшую эффективность катализа. Недавно было продемонстрировано использование гибридных материалов – 3D-органокремниевых нанопроволочных решеток (Si-RNH₂-Cu-ZnO) для синтеза метанола [108]. Архитектура и состав гибридного носителя обеспечивают высокую дисперсность наночастиц меди, макропористость и высокую стабильность композитного катализатора.

Носители на основе углеродных нанотрубок (УН) хорошо зарекомендовали себя в каталитическом восстановлении CO и CO₂ [109–113]. УН обогащенные азотсодержащими группами показали лучшую эффективность и селективность, чем без таких групп [114]. Графитоподобный нитрид углерода (g-C₃N₄), объединенный с ZnO в традиционном Cu/ZnO/Al₂O₃ катализаторе, позволяет до-

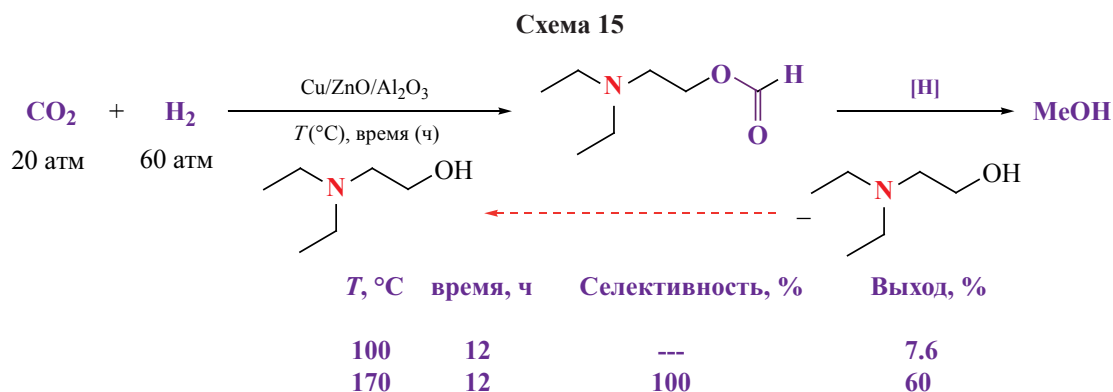
стигнуть высокую производительность по метанолу (5730 моль MeOH/кг_{кат}·ч). Большая активность объясняется гетеросоединением ZnO и g-C₃N₄, что делает эту систему более электроно-обогащенной [115]. При модификации Cu-катализаторов редкоземельными элементами селективность по метанолу также возрастает, достигая 53 и 50% для Ce и La соответственно, тогда как для немодифицированного катализатора – составляет 44% [116]. Обширные данные по использованию различных гетерогенных катализаторов и подложек в рассматриваемой реакции представлены в недавнем обзоре [117]. Существенное улучшение производительности гетерогенных каталитических систем происходит при введении жидкой спиртовой фазы и перевода процесса из газофазного в трехфазный. В этих условиях температура процесса может быть понижена до 100–200°C [118]. Низшие спирты хорошо промотируют восстановление, но отделение их в реальном процессе непрактично. Высококипящие спирты хотя и требуют более высокой температуры (до 200°C), но не препятствуют выделению метанола. Моно-, ди-, три-, тетраэтиленгликоль, ПЕГ-400, 1,2-пропиленгликоль, 2-метоксиэтанол в качестве растворителей приводят к образованию метанола на стандартном Cu/ZnO/Al₂O₃ катализаторе (H₂ 70 бар; CO₂ 20 ммоль; 200°C, 72 ч) с выходами 74–90% [119]. Среди гли-

Таблица 2. Восстановление CO₂ до MeOH катализируемое Cu/ZnO/Al₂O₃ в этиленгликоле^a



H ₂ , бар	кат., мг	T, °C	Время, ч	MeOH, ммоль	MeOH, %
70	150	200	72	15.5	78
70	300	200	72	18.0	90
70	450	200	72	18.1	91
70	300	170	72	12.0	60
70	300	200	120	17.8	89
70	300	200	48	16.0	80
50	300	200	72	14.2	71

^a Этиленгликоль, 10 мл



колей этиленгликоль проявляет максимальную эффективность в синтезе метанола, оптимизационные параметры которого представлены в табл. 2. Заметно умеренное влияние снижения температуры и давления на выход метанола, также как и уменьшение времени реакции, тогда как увеличение времени не оказывает никакого влияния, что указывает на достижение реакционного равновесия. В целом, каталитическая активность этой системы достаточно высокая.

Отмечается высокая стабильность катализатора и возможность многократного его рецикла без потери активности. Ключевым интермедиатом процесса выступает формиат этиленгликоля, а побочные продукты восстановления CO_2 – CO и CH_4 образуются в следовых количествах. Превосходная селективность ($\sim 100\%$) и выход метанола (60%) при 170°C и 70 бар продемонстрирован в присутствии диэтилэтаноламина (схема 15) [119]. Как и в случае этиленгликоля образуется формиат, который также восстанавливается до метанола. Однако

наличие аминогруппы существенно увеличивает скорость восстановления, а температура начала процесса может быть снижена даже до 100°C .

Наряду с гетерогенными системами разработан ряд эффективных гомогенных катализаторов восстановления CO_2 , которые представлены металлокомплексными соединениями Ru, Ir, Mn, Co и Fe [120–123]. Рутениевые катализаторы представляют хорошую альтернативу для гетерогенных систем в синтезе метанола. Одна из лучших систем, использующая дополнительный активатор аминного типа (пентаэтиленгексамин) для прямого захвата CO_2 из атмосферы и катализатор пинцетного строения [Ru] (схема 16), производит метанол с выходом до 79% при давлении 50 бар и температуре 155°C [124].

В ходе восстановления молекулы CO_2 комплексом [Ru] (Ru-МАСНО-ВН) одним из интермедиатов выступает формиатный комплекс [Ru]- HCO_2 , обладающий пониженной энергией и активностью [125]. Активация [Ru]- HCO_2 возможна путем до-

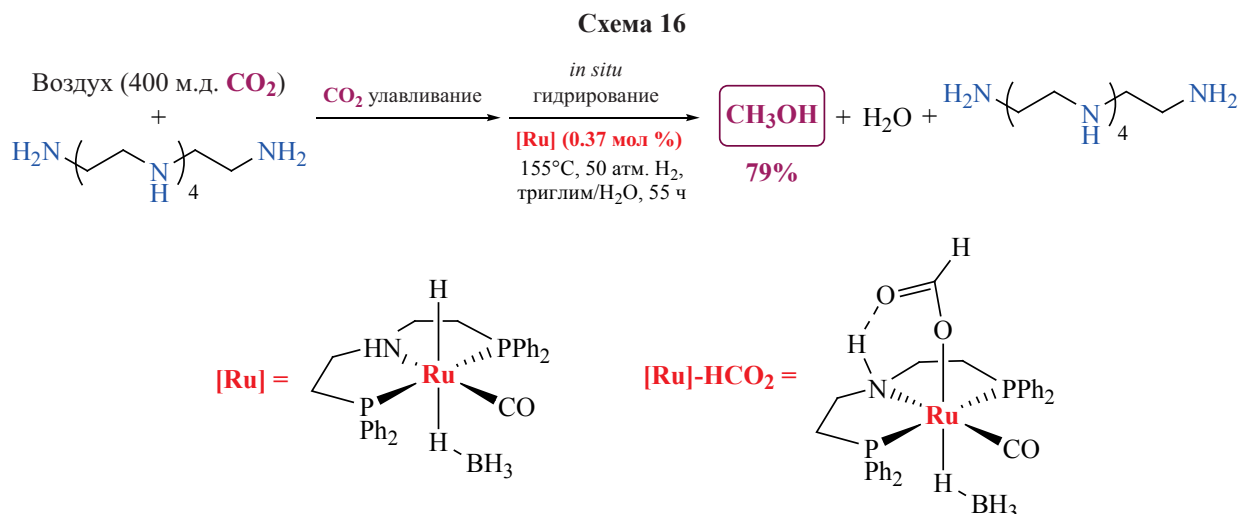
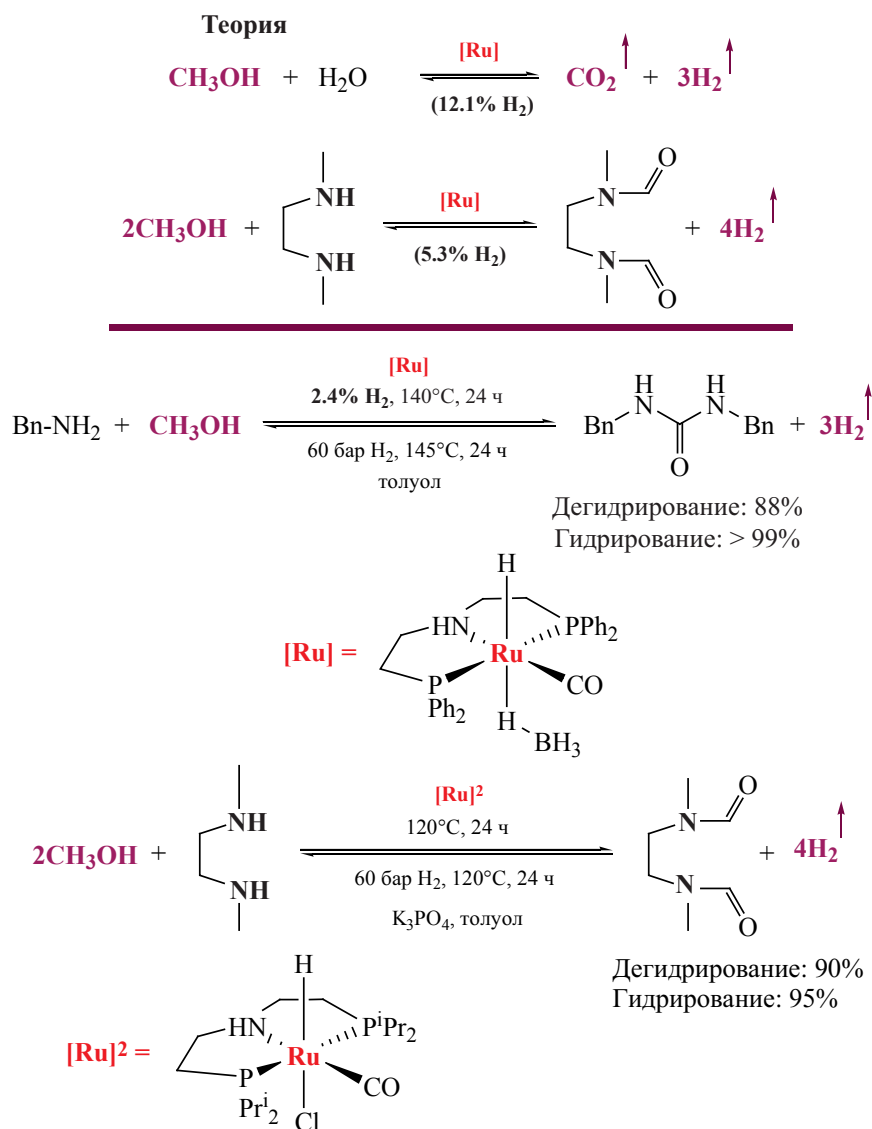


Схема 17



бавки к гомогенной каталитической среде твердого ZnO, стандартной подложки гетерогенного синтеза MeOH. Данное явление объясняется синергетическим эффектом ZnO, промотирующего переход устойчивого формиатного интермедиата в формамидный, который далее легко восстанавливается до метанола.

Метанол рассматривается как один из наиболее эффективных жидких органических носителей водорода (ЛОНС – liquid organic hydrogen carrier) [126], поэтому процессы его дегидрирования в мягких условиях обладают высокой ценностью. Например, разработанный рутениевый катализатор [Ru] (схема 16) позволяет катализировать не

только синтез метанола, но и обратную реакцию его дегидрирования (схема 17) [127].

Теоретическая емкость метанола по водороду 12.5%, что выступает максимальным показателем среди ЛОНС, но такой эффективности на практике достичь не удастся. В то же время в практически реализованном процессе парового риформинга метанола (220–260°C) в ряде методов достигается эффективность 12.1% (с учетом молекулы воды) по водороду равная теоретической [128]. Поскольку вместе с водородом выделяется CO₂, то его нужно отделять и улавливать, а кроме того, в процессе высокотемпературного риформинга, часто образуется CO – вредная примесь для дальнейшего ка-

талитического использования водорода. Если объединить процессы дегидрирования и улавливания CO_2 путем добавки амина, то процесс дегидрирования значительно облегчается. Из бензиламина и метанола при нагревании в присутствии рутениевого комплекса [Ru] высвобождается 88% (от теории) водорода и получается молекула симметричной дибензилмочевины (схема 17). Обратная реакция гидрирования под давлением водорода протекает количественно. В присутствии N,N' -диметилендиамин под действием катализатора $[\text{Ru}]^2$ (1 мол %) при нагревании до 120°C из метанола образуется водород (90%) и формамидное производное. Таким образом, эффективность по метанолу (11.25% H_2) близка к теоретической, а массовая эффективность с учетом диамина составляет 4.8% H_2 . Такая гибкая реакционная способность делает метанол крайне привлекательным продуктом для водородной энергетики.

Получение «зеленого» или возобновляемого метанола из CO_2 и H_2 были доведены Ола и его сотрудниками до реального промышленного внедрения. Был разработан улучшенный катализатор на основе Cu/ZnO , параметры эксплуатации и скорость дезактивации которого аналогичны промышленным катализаторам для получения метанола из синтезгаза [129, 130]. Первый завод по переработке CO_2 в метанол (завод возобновляемого метанола Джорджа Ола) работает в Исландии с 2009 г. под управлением компании Carbon Recycling International (CRI) [131]. Завод использует имеющуюся местную геотермальную электростанцию Svartsengi для получения тепла и выработки электроэнергии, необходимой для производства H_2 из воды путем электролиза с суточной производительностью 10 т/сут, а также CO_2 из дымовых газов [132]. Мощность производства метанола под торговой маркой Vulkanol составляет 4 тыс. т/г, однако, согласно планам развития производства, уже с 2021 г. мощность должна быть увеличена до 100 тыс. т/г. Скоро ожидается открытие и другого завода в Китае.

2.3. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ CO_2 В МУРАВЬИНУЮ КИСЛОТУ

Другой продукт, обладающий высоким потенциалом для использования CO_2 , – муравьиная кислота (МК). В 2013 г. мировое производство МК

составляло 720 тыс. т/г. [133]. Основные области применения МК – это кожевенная промышленность, консервация силоса и кормовых добавок для животных, производство текстиля и латексной резины. Дополнительно МК используются для антиобледенительной обработки дорог (соли Na и K) и в медицинском секторе [13]. В то же время синтетическое применение МК разнообразно и может быть классифицировано как: реакции карбонилирования; гидроформилирования алкенов; реакции карбоксилирования, включая гидрокарбоксилирование; в качестве восстановительного и гидрирующего реагента: гидрирование алкенов, алкинов; гидрогенолиз бензильной C-O-связи; селективное восстановление альдегидов, оксиранов, нитро-групп, кратных CN-связей; компонент метилирования аминов [134]. Разработано несколько промышленных методов синтеза МК. Наиболее эффективная технология разработана концерном BASF и состоит из двух стадий (схема 18). Вначале карбонилированием метанола (при катализе NaOMe или KOMe) получают метилформиат, который далее гидролизуют водой до МК с выделением метанола и возвратом его на первую стадию [135]. Таким образом, формально реакция выглядит как прямой процесс гидратации CO .

При использовании CO_2 вместо CO его восстановление, действительно, протекает как прямая реакция, но она характеризуется неблагоприятной свободной энергией (схема 19).

Фарлоу и Адкинс еще в 1935 г. впервые показали, что над гетерогенным катализатором никелем Реня CO_2 легко восстанавливается водородом до формиатов и формамидов [136]. Гомогенный вариант восстановления CO_2 до метилформиата комплексами Ru и Ir был впервые реализован Вольпиным [137]. Немного позже Инои расширил метод на получение алкилформиатов при катализе комплексами Pd и Rh (в присутствии аминов)

Схема 18

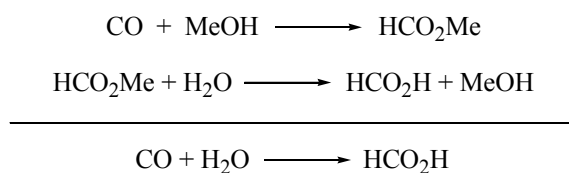
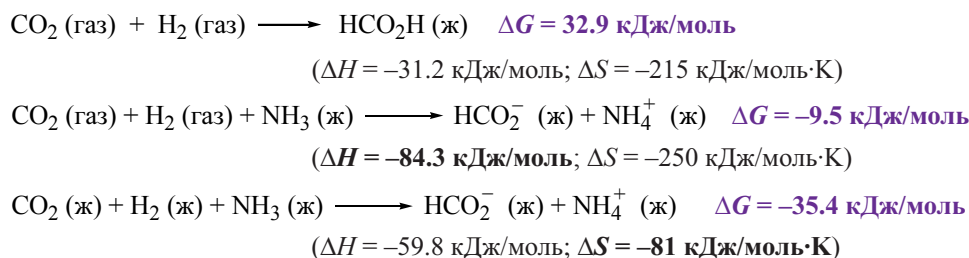


Схема 19



[138], а также формиатных солей в водной среде [139]. Эффективность получения формиатных производных сильно зависит от условий синтеза. Согласно термодинамическим расчетам свободная энергия образования производных МК наиболее отрицательна в водно-основной среде, потому что наличие основания улучшает энтальпию реакции, а растворение газов – ее энтропию (схема 19) [140]. Таким образом, в этих условиях можно обеспечить высокую эффективность и селективность синтеза МК.

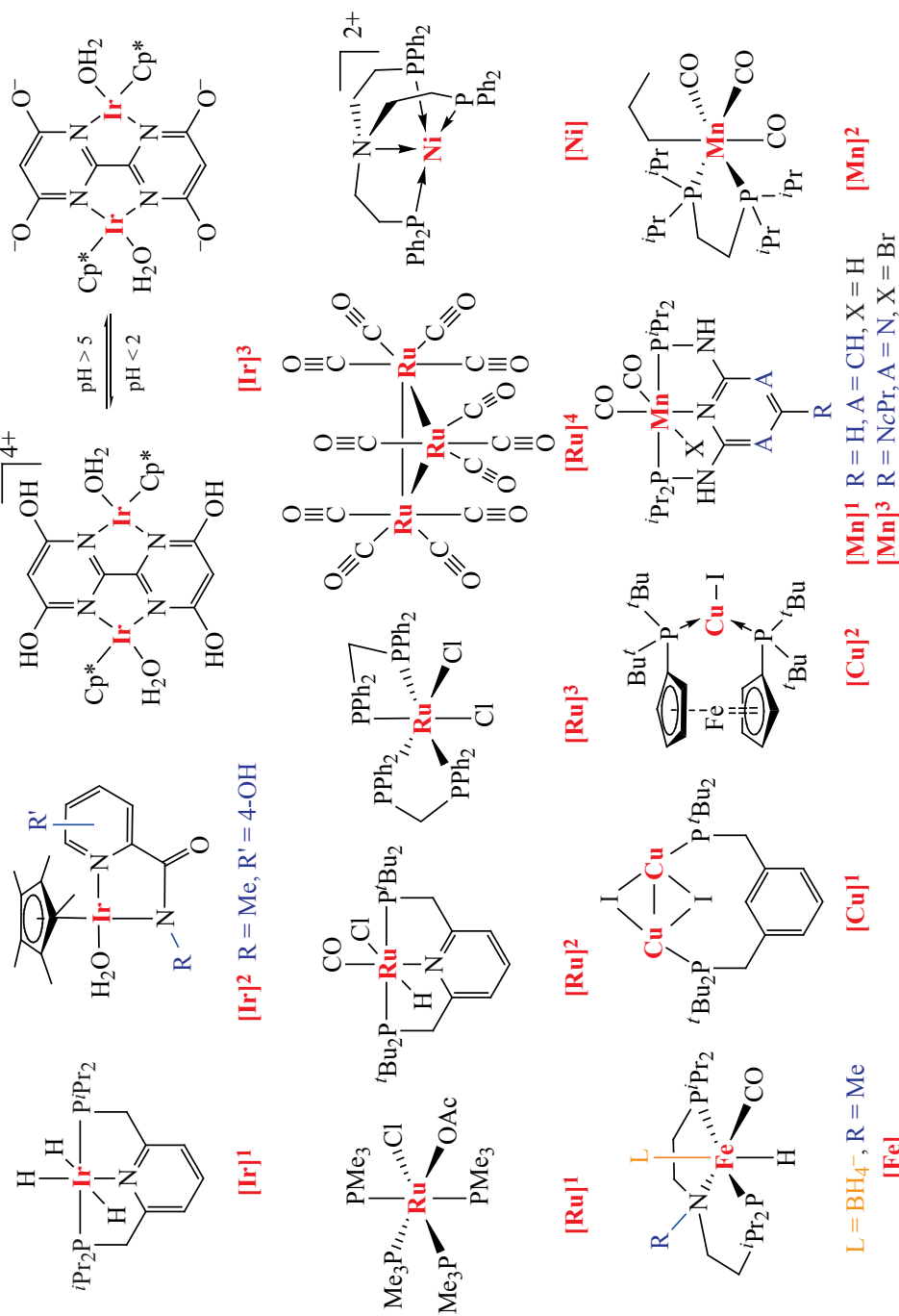
Из-за обратимости процесса восстановления CO₂ (обратная реакция – дегидрирование HCO₂H) и мягких условий его протекания, интерес к синтезу МК получил недавно мощный стимул, в результате рассмотрения МК как перспективного реагента для хранения водорода (ЛОНС) [141, 126]. Учитывая ее экологичность, низкую агрессивность, негорючесть и неплохую энергоемкость по водороду (экв 4.3 масс % H₂) МК может помочь решить проблему создания эффективных и безопасных водородных топливных станций [142]. Очевидно также, что промышленное получение МК через углекислый газ с учетом энергетического применения будет крайне эффективно для достижения цели снижения концентрации CO₂ в атмосфере. Методы синтеза МК из CO₂ подробно рассмотрены в различных обзорах [13, 16, 96, 143–147]. Условия получения МК из CO₂ разнообразны, включая фото- и электрохимические методы, но для промышленного применения крайне важны процессы с использованием гомогенных и гетерогенных катализаторов.

Высокую эффективность в реакции восстановления CO₂ в МК или ее соли демонстрируют комплексы благородных металлов (табл. 3).

Гидридный Ir(III)-комплекс пинцетного типа с фосфиновым лигандом [Ir]¹ выступает одним из

самых активных в реакции восстановления CO₂ [148]. Изначально в раствор [Ir]¹ в THF загружается 1М раствор КОН и затем закачивается CO₂-синтез-газ (1:1). В этих условиях, варьируя температуру, давление и концентрацию катализатора, была достигнута максимальная эффективность ТОН до 3.5 млн. за 48 ч. Предположительно, такую активность можно объяснить легкой заменой промежуточного формиатного лиганда у Ir-центра на OH⁻-лиганд в каталитическом цикле. Семейство Ir-комплексов на основе 2-пиколинамидных лигандов также проявляет каталитическую активность при получении формиатных производных [149, 150]. Среди различных комплексов [Ir]² оказался достаточно активным и устойчивым в условиях реакции (1М NaHCO₃, pH 8.2). На начальном этапе процесса (1 ч) при 50°C, P = 10 атм.(CO₂:H₂, 1:1) целый ряд иридиевых комплексов имеет близкие значения TOF 1230–3140 ч⁻¹ (TOF [Ir]² 2580 ч⁻¹) [149], однако, по мере прохождения реакции (менее 100 ч) разница становится ощутимой. В то время как все комплексы теряют активность, [Ir]² продолжает эффективно катализировать все 350 ч теста, достигая ТОН 14700 и концентрации формиата до 0.643М. Неожиданные свойства «интеллектуального» катализатора проявил биядерный комплекс [Ir]³ на основе 4,4',6,6'-тетрагидрокси-2,2'-бипиримидинового (thbrum) лиганда, который, в зависимости от pH реакционной среды, катализирует как гидрирование CO₂ (pH > 5), так и дегидрирование МК (pH < 2). В области pH 8.4 (1М NaHCO₃ или 2М KHCO₃) при гидрировании CO₂ достигается ТОН = 153000 (формиат 1.53М), тогда как обратная реакция дегидрирования МК эффективно протекает при pH 3.5 с ТОН = 308000 [151]. Характерная особенность [Ir]³ – достижение более высокой концентрации формиата, которая в 2 раза выше той, что была получена с [Ir]² (формиат 0.7М).

Таблица 3. Структура металлокомплексных катализаторов и их эффективность в синтезе муравьиной кислоты (МК) из CO₂ и водорода



Кат. (μмоль)	H ₂ /CO ₂ , бар	T, °C	Время, ч	Выход, %	TON, ×10 ³	TOF, 10 ³ ч ⁻¹	Ref
[Ir] ¹ (0.01)	25/25	200	2	60	300	150	148
[Ir] ¹ (0.001)	30/30	120	48	70	3500	73	148
[Ir] ² (10)	1/1	25	350	–	14.7	0.17	149
[Ir] ³ (50)	0.5/0.5	25	336	–	7.2	0.06	151

Таблица 3. (продолжение).

Кат. (μмоль)	H ₂ /CO ₂ , бар	T, °C	Время, ч	Выход, %	TON, ×10 ³	TOF, 10 ³ ч ⁻¹	Ref
[Ir] ³ (10)	20/20	50	8	–	153	15.7	151
[Ru] ¹ (0.1)	70/120	50	0.3	–	–	95	153
[Ru] ² (0.178)	30/10	120	–	–	–	1100	154
[Ru] ³ (3.95) ^a	60/30	70	0.9	96	1.9	5.3	155
[Ru] ³ (3.95) ^b	60/30	70	0.05	75	14.5	35	155
[Ru] ⁴ (0.3)	40/30	70	168	–	17	0.1	156
[Ni] (0.002)	60/30	120	72	–	4650	64.6	157
[Fe] (0.30)	35/35	80	24	74	59	18	158
[Fe] (0.78)	35/35	80	24	>99	7.7	–	158
[Cu] ¹ (0.25)	1/1	80	48	98	8.64	–	159
[Cu] ¹ (0.25)	0.5/0.5	80	48	–	8.7	–	159
[Cu] ¹ (0.25)	0.5/0.5	80	12	–	8.64	–	159
[Cu] ² (0.2)	1/1	80	48	98	106	–	160
[Mn] ¹ (0.036)	40/40	100	24	63	31.6	–	161
[Mn] ² (2.0)	50/25	80	48	98.7	1.98	0.04	162
[Mn] ³ (0.2)	60/20	115	12	92	230	0.04	164

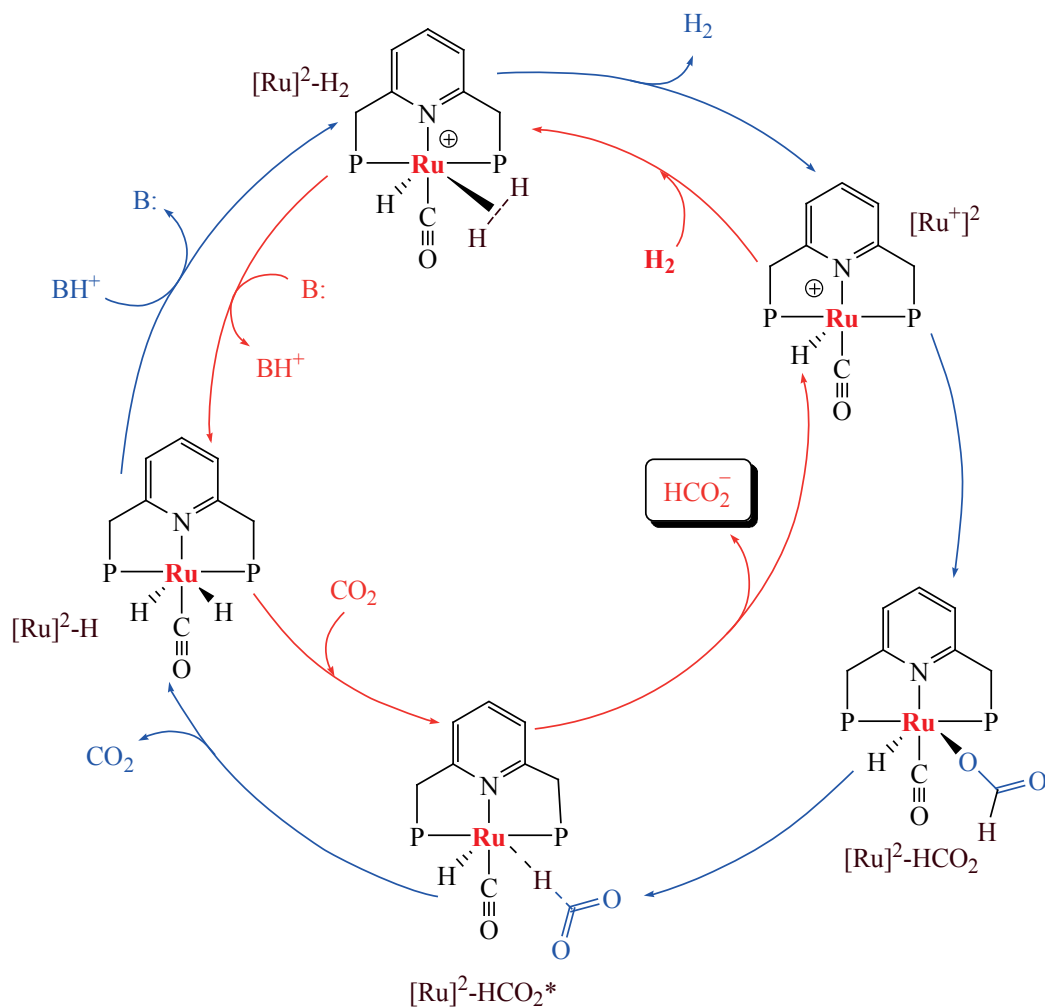
^a Использована 2-х-фазная система ионная жидкость–вода

^b Использована 2-х-фазная система органический растворитель–вода

Простой, но неустойчивый на воздухе гидридный комплекс рутения $(Me_3P)_4RuH_2$ в растворе $scCO_2$ катализирует образование свободной МК в присутствии добавок метанола или DMSO с TOF 4000 $ч^{-1}$ [152]. В то же время устойчивый при обычных условиях хлоридацетатный комплекс $[Ru]^1$ – прекатализатор более активного комплекса в реакции восстановления. Интересно, что его эффективность в присутствии добавок Et_3N и перфторфенола значительно превышает гидридный комплекс, использованный ранее, а TOF достигает 95000 $ч^{-1}$ на начальном участке реакции [153]. На базе пиридинфосфинового лиганда, использованного Nozaki [148], Pidko был синтезирован пинцетный комплекс $[Ru]^2$ [154]. В присутствии DBU в растворе DMF под давлением смеси CO_2/H_2 (1:1–1:3) $[Ru]^2$ проявляет очень высокую ак-

тивность и стабильность. Температура и давление существенно влияют на характеристики катализатора. При 5 атм. (CO_2/H_2 , 1:1), конц. $[Ru]^2$ (1.42 μ моль), температурах 65 и 90°C значения TON 7900 и 60000 соответственно. Снижение температуры обратно до 65°C компенсируется давлением (40 атм., CO_2/H_2 1:1) и уменьшением количества $[Ru]^2$ (0.356 μ моль) с сохранением высокого TON 36000. Подбор температуры реакции (120°C) и дальнейшее сокращение количества катализатора до 0.178 μ моль обеспечивают высочайшие значения TOF 1.1×10^6 $ч^{-1}$ (табл. 3), а концентрация МК может достигать 2М (90°C, 40 атм., CO_2/H_2 1:1). Поскольку МК – перспективный реагент для хранения водорода [126], $[Ru]^2$ был исследован в процессе дегидрирования МК, где продемонстрировал стабильность и воспроизводимые газопотоко-

Схема 20. Механизм прямой и обратной реакции восстановления CO_2 до МК с $[Ru]^2$



вые характеристики в 10 циклах. При этом чистота извлекаемого водорода (CO не обнаруживается) и отсутствие снижения каталитической активности позволяет рассматривать данную каталитическую систему как перспективную для использования в топливных ячейках или транспортировки водорода. На основании механистических экспериментов был выдвинут предполагаемый механизм прямой и обратной реакции CO₂/H₂ ↔ HCO₂H (схема 20). Для обоих процессов ключевая роль отводится ди-гидриднему комплексу [Ru]²-H, который, участвуя в протонировании сопряженным основанием BH⁺, генерирует молекулярный водород из [Ru]²-H₂ в реакции дегидрирования, а в обратном процессе восстанавливает CO₂ до формиата через [Ru]²-HCO₂¹.

Интересная 2-х-фазная реакционная система была разработана Лейтнером с использованием [Ru]³-катализатора на основе dprrm-лиганда (табл. 3) [155]. Были протестированы два типа 2-х-фазных систем: ионная жидкость (ИЖ)/вода и вода/органический растворитель с добавкой алифатических аминов как основание (Me₂NH, Et₃N, моноэтаноламин) с таким составом, что катализатор находился в органической фазе, а продукт МК (в виде алкиламмониевого формиата) – в водной фазе. При такой организации процесса водная фаза с образующимся формиатом легко отделяется, и, таким образом, можно реализовать непрерывную проточную схему синтеза. Комбинация с ИЖ (бис-трифлиמיד 1-октил-3-метилимидазолийум) и Me₂NH хотя и успешно катализировала реакцию, но оказалась малоэффективной, поскольку при повторных использованиях наблюдалось значительное вымывание фосфинового лиганда и катализатор быстро деградировал. Максимальный TOF катализатора составил 5340 ч⁻¹ с TON 1875 за 53 мин. Второй оптимизированный вариант реакционной смеси катализатора с органическим растворителем – вторичным спиртом (метилизобутилкарбинол, MIBC) и Et₃N по эффективности намного превзошел предыдущие опыты. Более того, введение моноэтаноламина вместо Et₃N на порядок снизило вымывание металла и фосфинового лиганда из органической фазы. Активность катализатора в такой комбинации находилась на высоком уровне (TOF 35000 ч⁻¹, TON 14540) в течение 7 циклов, после чего начиналось сниже-

ние активности. В результате масштабирования и циклического воспроизведения реакции удалось добиться получения 7.3 кг МК на 1 г катализатора [Ru]³ (TON 150000 за 11 циклов).

Как уже указывалось, из-за неблагоприятных термодинамических параметров реакции получения МК из CO₂ (схема 19) добавка внешнего основания совершенно необходима для успешного синтеза, поэтому вместо раствора МК получается раствор формиата, что в дальнейшем требует использования дополнительных реагентов для извлечения МК. Было показано, что ИЖ одновременно может выступать и основанием, и активирующей добавкой, эффективно промотируя реакцию восстановления CO₂ в присутствии додекакарбонила рутения Ru₃(CO)₁₂. [Ru]⁴ [156]. Оптимальные результаты каталитической реакции получают с ИЖ 1,2-диметил-3-бутилимидазолий ацетат (BMMIOAc), причем именно ацетат, а не формиат особенно эффективно промотирует восстановление CO₂, где за 168 ч достигается TON 17000, а конечная концентрация МК составляет 1.1–1.2M. Имобилизация ИЖ на смолу Меррифилда и последующая физическая адсорбция катализатора формирует гетерогенную реакционную систему с аналогичной раствору активностью – в обоих случаях получается 0.3M раствор МК, который отделяется от иммобилизованной ИЖ фильтрованием. Данная система, хотя и выдерживает 5 циклов реакций, нестабильна. После каждого цикла более 20% катализатора вымывается в раствор, поэтому необходима модификация предложенной системы с иммобилизацией катализатора, а не его физической адсорбции.

Как было показано, благородные металлы выступают эффективными гомогенными катализаторами восстановления CO₂, однако проблема вымывания частиц металла из реакции в процессе циклического синтеза и потеря каталитической активности катализатора приводит к их высокому расходу, что существенно удорожает стоимость конечного продукта. Замена редких и дорогих благородных металлов на дешевые и доступные переходные металлы первого ряда имеет очевидные преимущества для промышленных процессов. Разработан ряд доступных каталитических систем, которые обладают перспективными свойствами для синтеза МК [146]. Один из наиболее

ярких примеров – катализатор [Ni] (табл. 3) на основе комплекса Ni^{2+} с *трис*-[2-(дифенилфосфино)этил]аминовым лигандом [157]. Проведение реакции восстановления CO_2 в ацетонитриле показало, что при $120^\circ C$ соотношение продукт $[HCOO-DBUH^+]/DBU$ практически не зависит от количества катализатора и составляет 0.91–1.08. В то же время постепенное снижение количества [Ni] от 5 до 0.1, 0.002 μ моль приводит к беспрецедентному значению TON 4650710 (0.002 μ моль) за 72 ч. Добавка солей лития ($LiBF_4$, $LiCl$, LiI) оказывает заметное увеличение активности катализатора [Ni] и, хотя точный механизм действия катализатора не выяснен, установлено, что восстановленный $[Ni^0]$ комплекс не обладает даже близкими значениями каталитической активности. Эксперименты с последовательным [Ni]-катализируемым гидрированием в присутствии DBU подтвердили высокую активность и стабильность катализатора. При загрузке 50 μ моль $Ni(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (17 мг) за 5 повторений получили 6.27 г (~ 32 ммоль) продукта $[HCOO-DBUH^+]$. Очевидно, что данная каталитическая система имеет хорошие перспективы для масштабирования.

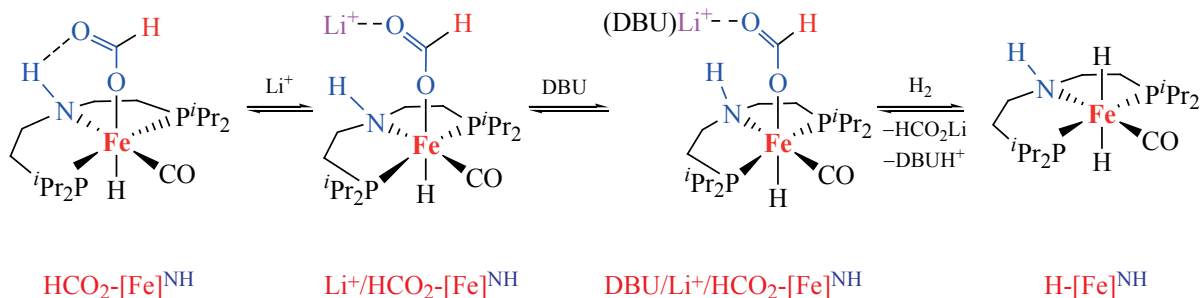
Продемонстрирована высокая каталитическая активность железогидридного комплекса пинцетного типа [Fe] в присутствии DBU (табл. 3), реакция синтеза формиата прототируется также добавкой мягких кислот Льюиса – трифлатными солями Na, K и Li [158]. Достигается достаточно высокий TON 59000 за 24 ч, а на начальном участке значение TOF ~ 18000 $ч^{-1}$. Отмечается, что после 24 ч дополнительной конверсии в формиат не наблюдается. Таким образом, несмотря на хорошую активность, каталитически активная частица быстро разрушается. Как следует из механистических исследований, скорость определяющей ста-

дией реакции выступает удаление формиат аниона из координационной сферы железа, а основная роль добавляемых солей лития – ускорение этого процесса (схема 21).

Комплексы Cu(I) также проявляют каталитическую активность в реакции синтеза МК. Их количество достаточно ограничено, но даже среди них имеются эффективные катализаторы. Дифосфиновый лиганд, прекурсор для пинцетных (PCP) комплексов, взаимодействуя с галогенидами меди(I) образует биядерные Cu(I)-комплексы, в которых два атома меди связаны μ -X-мостиками типа $[Cu]^1$ (табл. 3). В диоксане в присутствии DBU при $25^\circ C$ галогенидные комплексы Cu(I) (0.1 мол %) дают умеренные выходы формиатной соли DBU (21–36%). Хотя активность этих комплексов отличается незначительно друг от друга (TON 49–81), наилучшие характеристики демонстрирует иодидный комплекс $[Cu]^1$ [159]. Увеличение температуры реакции до $80^\circ C$ при 2 атм (CO_2/H_2 1:1) и снижение концентрации $[Cu]^1$ до 0.01 и 0.0025 мол % не уменьшает эффективность катализа. В обоих случаях достигнуты выходы 94% (12 ч) и 98% (48 ч) в полном соответствии со снижением концентрации, а значения TON 2073 и 8642 (табл. 3) соответственно. Понижение давления до 1 атм. (CO_2/H_2 , 1:1) совершенно не меняет активности катализатора, и реакция заканчивается уже за 12 ч, что отражается на величинах TON 8641 (12 ч) и 8700 (24 ч).

Другой комплекс меди $[Cu]^2$ с ферроциклическим дифосфиновым лигандом [1,1'-бис(ди-*трет*-бутилфосфино)ферроцен (dtbpf)] (табл. 3) также катализирует восстановление CO_2 [160]. Реакцию проводили в DMF с DBU при $25^\circ C$ и 2 атм (CO_2/H_2 1:1). Интересно, что соли CuX ($X = Cl, Br, I$) в присутствии DBU сами по себе катализируют

Схема 21



образование формиата (11–14%, TON 119–152), однако добавка фосфинового dtbpf лиганда увеличивает в несколько раз выход продукта (30%) и TON 326. В оптимизированных условиях с наименьшей загрузкой катализатора [Cu]² (0.2 μмоль), 80°C и 2 атм (CO₂/H₂ 1:1) достигается 98% выход и беспрецедентный TON 106000 не только для Cu-катализаторов, но и для других переходных металлов, если учесть низкое давление газовой смеси в этом синтезе. Таким образом, Cu-комплексы перспективны для синтеза МК.

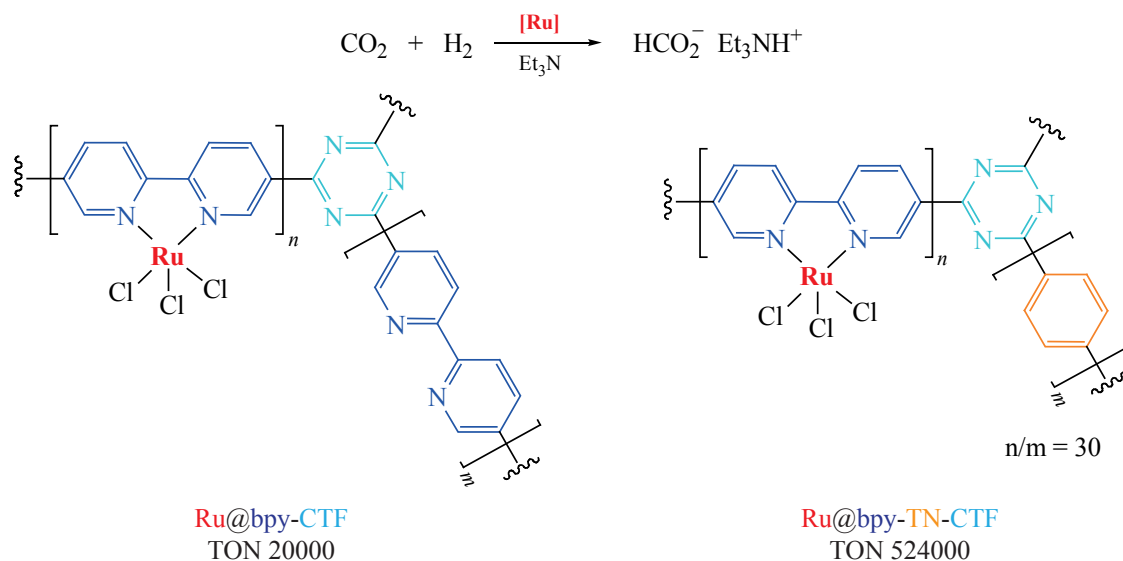
Комплексы марганца – привлекательные соединения для катализа из-за своей доступности, дешевизны и эффективности. Пинцетный гидридный комплекс дикарбонил марганца с 2,6-диаминопиридинфосфиновым лигандом [Mn]¹ проявил хорошую стабильность и активность при получении формиатных солей [161]. В растворе 90% водного THF в присутствии DBU и промотора LiOTf при 100°C и 80 атм (CO₂/H₂ 1:1) [Mn]¹ эффективно катализирует образование формиата (63%) с TON 31600 за 24 ч. Интересен пример использования стабильного при обычных условиях комплекса трикарбонилмарганца с фосфиновым dippe лигандом [Mn]², который служит прекатализатором в синтезе формиата [162]. В близких условиях в присутствии DBU и LiOTf при 80°C за 48 ч достигается практически количественный выход формиата с TON = 1980. Однако данный катализатор более чувствителен к температуре, потому проведение реакции при 100°C практически сразу ведет к дезактивации катализатора, а выход формиата DBU составляет всего 4.2% (TON 85 за 24 ч). Существенно более высокую активность показал комплекс марганца [Mn]³ с модифицированным пинцетным лигандом (табл. 3) [163]. Помимо структурных изменений в самом лиганде, были изменены традиционные условия проведения реакции. Прежде всего, алифатические амины или DBU для связывания CO₂ были заменены на безвредную природную аминокислоту лизин, которая присутствует в каталитическом центре фермента фиксации CO₂ 1,5-бисфосфат карбоксилаза/оксигеназа (RuBisCO), участвующего в фотосинтезе. В качестве реакционной среды использовали 50% водный THF [164]. В новых условиях при 80 атм. (CO₂/H₂ 1:3) и 115°C [Mn]³ достигает за 12 ч TON 230000 синтеза формиата лизина. Исследование

возможностей катализатора при 10-циклах показало 80% сохранение активности [Mn]³ и достижение общего TON(TTON) 2,050 000 в наработке формиата. С другой стороны, [Mn]³ в той же каталитической среде катализирует дегидрирование МК с эффективностью > 99% и TTON 600000, делая эту систему перспективной для разработки экспериментальных топливных ячеек.

Наряду с гомогенными катализаторами синтез МК широко представлен и гетерогенные каталитические системы, что подробно рассмотрено в недавнем обзоре [165]. В отличие от структурно определенных координационных структур гомогенных каталитических систем многие гетерогенные системы характеризуются неоднородностью наноструктурированных активных центров по геометрическим и молекулярным характеристикам (размерам, форме и локальному микроокружению активного центра) [166]. Следствием неоднородности структуры катализатора выступает снижение селективности восстановления CO₂, когда на разнородных каталитических центрах наряду с МК образуются такие побочные продукты, как CH₄, CO или MeOH. Тем не менее ряд гетерогенных каталитических систем обладает хорошей стабильностью, устойчивостью к примесям, высокой активностью и легко отделяются от продукта.

Интересными свойствами обладает коммерческий катализатор AUROLite, представляющий нанесенные частицы Au (1%) на экструдированный TiO₂ с площадью поверхности BET (Brunauer, Emmett and Teller) 40–50 м²/г. Данный катализатор не теряет своей активности в течение 37 дней в непрерывном процессе синтеза [HCOO-Et₃NH⁺] в стальном реакторе-автоклаве под давлением 140 атм. и 40°C [167]. В результате непрерывного синтеза на 13г (0.7 ммоль Au) AUROLite было получено 1,326 кг [HCOO-Et₃NH⁺] (TON 18040, TOF 28) с высокой селективностью (> 99%), так как других продуктов методом ЯМР обнаружено не было. Однако в газообразных продуктах содержалось 9% CO (63 ммоль) относительно оставшегося водорода. Таким образом, преимущества Au-катализируемого процесса заключаются в отсутствии растворителя, высокой стабильности и селективности катализатора, а также реализации непрерывной схемы процесса.

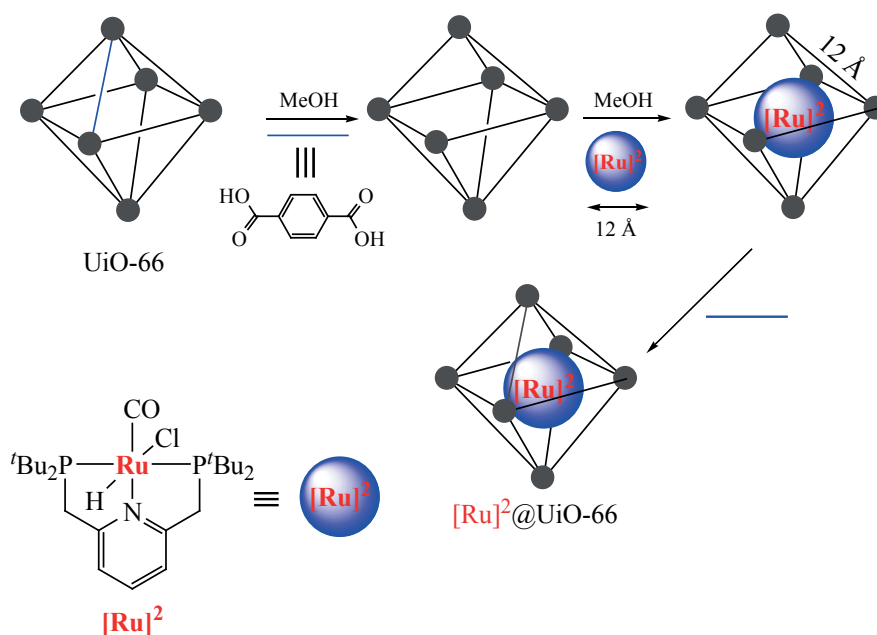
Схема 22



Материал на основе ковалентно связанного органического каркаса CTF (covalent triazine framework) выступает удобным носителем для разных катализаторов, так как обладает высокой устойчивостью в основных и кислых средах в широком диапазоне температур и давлений [168]. Комплексообразование рутения с bpy-CTF дает гетерогенный иммобилизованный катализатор Ru@bpy-CTF (схема 22), который при 120°C и 80 атм. за 2.5 ч образует формиат (11.8%) с TON 20000 [169].

Очень удачным носителем для рутения оказался каркас, модифицированный терефталонитрилом bpy-TN-CTF. Каталитическая система на ее основе Ru@bpy-TN-CTF была использована в реакторе непрерывного действия для синтеза [HCOO⁻Et₃NH⁺] [170]. Условия синтеза включали давление CO₂-синтезгаза 120 атм. и температуру 120°C с подачей водно-триэтиламиновой смеси в трубчатый реактор с орошаемым слоем непрерывного действия. За 30-дневный период катализатор потерял менее 5% активности, достиг-

Схема 23



нуж величины TON 524000, а физическая потеря катализатора, оцененная по количеству Ru перешедшему в жидкую фазу, составила 2.67% (масс.). Конверсия CO₂ в условиях реакции составила 48%. Образующийся водный раствор продукта [HCOO-Et₃NH⁺] концентрировали, смешивали с *n*-бутилимидазолом (BIM) и отгоняли МК при кипении.

Метод инкапсулирования позволил создать эффективный гетерогенный моноатомный катализатор из очень активного [Ru]² (табл. 3) [171]. Гибридный МОФ UiO-66 Zr-O-терефталевая кислота построен из полимерных полых октаэдрических фрагментов. В протонных средах, например, в метаноле, одна из граней октаэдра (фрагмент терефталевой кислоты) диссоциирует и открывает полость размером около 13–15 Å. В нее из раствора помещается молекула [Ru]², чей диаметр составляет ~ 12 Å, а затем остаток терефталевой кислоты восстанавливает грань, инкапсулируя катализатор в МОФ [Ru]²@UiO-66 (схема 23). Следует отметить, что замена метанола на DMF полностью останавливает обменные процессы в октаэдрической ячейке. Синтезированный катализатор помещают в раствор DMF/DBU и проводят восстановление CO₂ (16 атм., CO₂/H₂ 1:4) при 27°C до [HCOO-DBUH⁺]. За 30 мин катализатор достигает TON 320000 и 5 циклов использования катализато-

ра не изменяют эффективность [Ru]²@UiO-66. В то же время неиммобилизованный [Ru]² в следующем цикле практически полностью теряет свою активность (> 90%). Повышенная стабильность [Ru]²@UiO-66 проявляется еще и в устойчивости к действию тиолов (додекантиол, тиофенол и *трет*-бутилтиол), тогда как [Ru]² деактивируется в тех же условиях на 60%.

Поскольку МК относится к крупнотоннажным продуктам и перспективна как органический носитель водорода, эффективные технологические процессы ее получения из CO₂ особенно важны. Помимо уже рассмотренных ранее в тексте, перспективны технологии, разработанные химиками BASF и химиками группы Лейтнера. Исследователи компании BASF Шауб и Пачиелло взяли патент [172] и опубликовали [173] технологичный метод синтеза МК на основе мультифазного процесса, включающего стадии гидрирования, отделения катализатора и выделения продукта (схема 24).

Основные особенности процесса – выбор тригексиламина и диола как растворителя. Восстановление CO₂ водородом в присутствии амина и диола приводит к образованию двух-фазной системы. В спиртовой фазе растворен продукт [Hex₃NH*МК], а вторую фазу образует амин с неполярным катализатором – (*n*Bu₃P)₄RuH₂ или

Схема 24

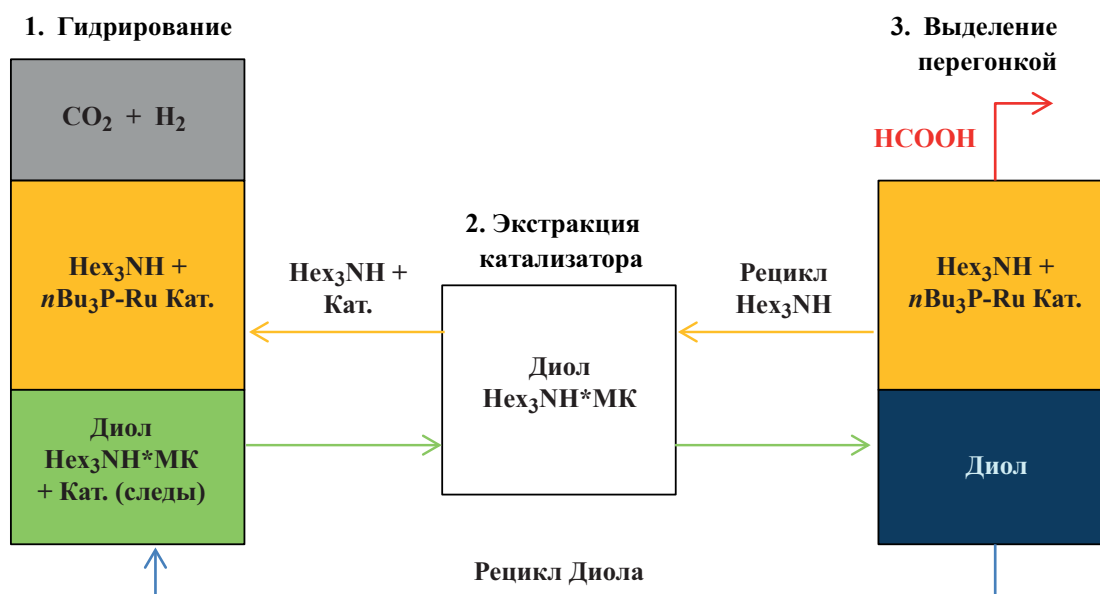
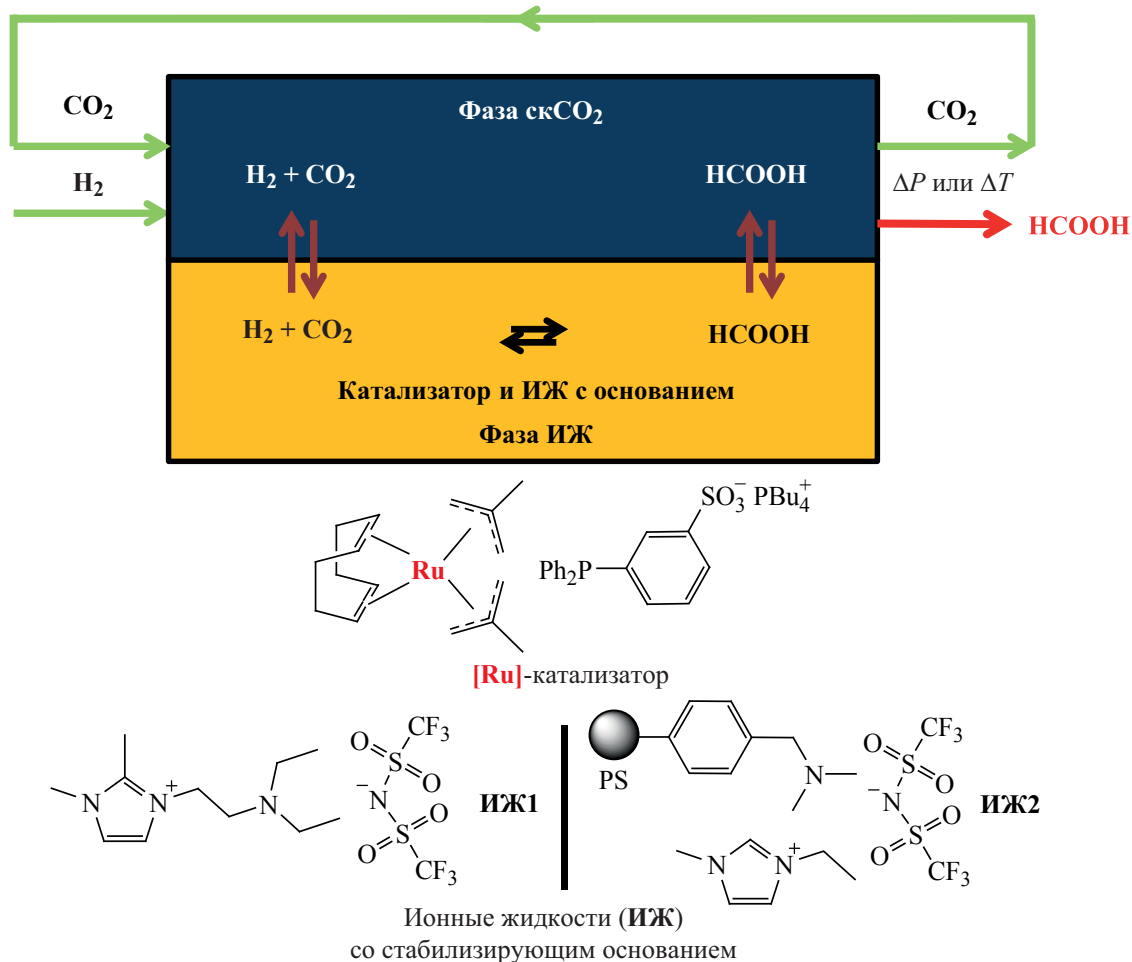


Схема 25

Рециклирование углекислого газа



$(Et_3P)_4RuH_2$. Реакцию проводят при 100 атм. (CO_2/H_2 3:7), $50^\circ C$, 1 ч, содержание МК составляет 7.5%. После завершения реакции фазы разделяются. Однако спиртовая фаза содержит некоторое количество катализатора, который дополнительно экстрагируется Hex_3NH . Фаза, содержащая продукт, подвергается прямому фракционированию. $Hex_3NH \cdot МК$ при перегонке разлагается на исходные компоненты Hex_3NH и МК, а поскольку МК наиболее летучий компонент, то ее выделяют, а амин и диол возвращают обратно в реактор. Эта технология была протестирована на пилотной установке и в дальнейшем улучшена [174]. В этой модификации используются низкипящие спирты и/или вода вместо диолов, что позволяет улучшить выход формиата амина. Также решена проблема присутствия следов катализатора в продукте, который при перегонке дегидриру-

ет МК. Обработка фазы продукта CO , переводит Ru-катализатор в неактивный карбонильный комплекс не реагирующий с МК, который после возврата в реактор снова регенерируется водородом в активный катализатор.

Лейтнер с сотрудниками разработали непрерывный процесс синтеза МК в проточной системе в $scCO_2$ с использованием Ru-катализатора и иммобилизованного основания [175, 176]. Система состоит из 2-х фаз: $scCO_2$ в качестве мобильной фазы и ионной жидкости (ИЖ) с нерастворимым в $scCO_2$ полярным катализатором (схема 25).

В такой системе CO_2 – реагент, обеспечивающий непрерывную экстракцию МК из фазы ИЖ. Выделение чистой МК, таким образом, происходит просто путем декомпрессии экстракта, а освободившийся CO_2 направляется обратно в реак-

тор. Специально подобранные ИЖ обеспечивают слабое взаимодействие с МК, а ИЖ1 с внутренним стабилизирующим основанием показала наилучшие показатели – степень экстракции МК из фазы ИЖ достигала 94%. Вторая ИЖ2 с иммобилизованным на полистироле аминным фрагментом хотя и обладает близкими свойствами, при переходе к непрерывному процессу обеспечивала линейное нарастание TON катализатора до 485 за 190 ч без изменений активности при 50°C и давлении 200 атм., тогда как с ИЖ1 наблюдалась деактивация Ru-катализатора уже после 70 ч и к 211 ч TON составил 358. Помимо непрерывности действия и простоты выделения по данной технологии производится чистая МК без примеси основания. Однако недостаточная скорость экстракции МК оставляет возможности для улучшения разработанного метода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема утилизации CO₂ – важная комплексная задача, которую необходимо решать в содружестве и тесном взаимодействии исследователей и промышленных партнеров, при всесторонней финансовой и инфраструктурной поддержке государства. Сложное, мощное и неотложенное воздействие CO₂ на климат и на жизнь людей не оставляет времени на «раскачку». Прогресс, достигнутый в фундаментальных исследованиях и промышленных технологиях по каталитической трансформации CO₂ в разнообразные ценные химические продукты, обеспечит в ближайшем будущем переход на новые технологии декарбонизации с использованием «зеленых» источников энергии. В этой связи рассмотренные в обзоре методы получения метанола и муравьиной кислоты из CO₂ как перспективных «жидких» источников водорода выступают очень актуальными и интересными. Рассмотренные последние достижения в синтезе гидроксibenзойных кислот по реакции Кольбе–Шмита показывают, что существует реальная возможность перехода от энергетически затратных и сложных промышленных методов к мягким и эффективным технологиям.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Разделы работы Введение, 1, 2.2 выполнены в рамках государственного задания Института не-

фтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (Максимов А.Л., Кузнецов Н.Ю.); раздел 2.3 в рамках государственного задания № 075-00697-22-00 Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (Кузнецов Н.Ю.). Раздел работы 2.1 выполнен при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00300 А, рук. Белецкая И.П.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кузнецов Николай Юрьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2702-5366>

Максимов Антон Львович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Белецкая Ирина Петровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9705-1434>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Melieres M., Marechal C. *Climate Change: Past, Present and Future*. 1st Edn. UK: Wiley. **2015**, 285–354.
2. <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/april-2022-ties-fifth-warmest-april-record>
3. Oppenheimer M., Glavovic B.C., Hinkel J., van de Wal R., Magnan A.K., Abd-Elgawad A., Cai R., Cifuentes-Jara M., DeConto R.M., Ghosh T., Hay J., Isla F., Marzeion B., Meyssignac B., Sebesvari Z. *IPCC Special Report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate*. Eds. H.-O. Pörtner, D.C. Roberts, V. Masson-Delmotte, P. Zhai, M. Tignor, E. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegria, M. Nicolai, A. Okem, J. Petzold, B. Rama, N.M. Weyer. Cambridge: Cambridge University Press. **2019**, 321–445. doi 10.1017/9781009157964.006
4. Brown S., Nicholls R.J., Woodroffe C.D., Hanson S., Hinkel J., Kebede A.S., Neumann B., Vafeidis A.T. *Coastal Hazards*. Ed. C.W. Finkl. Dordrecht: Springer. **2013**.
5. Hjort J., Streletskiy D., Doré G., Wu Q., Bjella K., Luoto M. *Nat. Rev. Earth Environ.* **2022**, 3, 24–38. doi 10.1038/s43017-021-00247-8
6. Smith S.L., O'Neill H.B., Isaksen K., Noetzi J., Romanovsky V.E. *Nat. Rev. Earth Environ.* **2022**, 3, 10–23. doi 10.1038/s43017-021-00240-1
7. Irrgang A.M., Bendixen M., Farquharson L.M., Baranskaya A.V., Erikson L.H., Gibbs A.E., Ogorodov S.A.,

- Overduin P.P., Lantuit H., Grigoriev M.N., Jones B.M. *Nat. Rev. Earth Environ.* **2022**, *3*, 39–54. doi 10.1038/s43017-021-00232-1
8. Ramaswamy V. *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. Eds. J.T. Houghton, F. Joos, J. Srinivasan. Cambridge: Cambridge University Press. **2001**, 349–416.
9. https://unfccc.int/sites/default/files/russian_paris_agreement.pdf
10. European Commission's European Green Deal Communication, **2019**. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1576150542719&uri=COM%3A2019%3A640%3AFIN>
11. Crippa M., Guizzardi D., Solazzo E., Muntean M., Schaaf E., Monforti-Ferrario F., Banja M., Olivier J.G.J., Grassi G., Rossi S., Vignati E. *GHG Emissions of all World Countries. 2021 Report*. **2021**. https://edgar.jrc.ec.europa.eu/booklet/GHG_emissions_of_all_world_countries_booklet_2021report.pdf
12. *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*. Ed. M. Aresta. Weinheim: WILEY-VCH. **2010**.
13. Aresta M., Dibenedetto A., Angelini A. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1709–1742. doi 10.1021/cr4002758
14. Borjesson M., Moragas T., Gallego D., Martin R. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6739–6749. doi 10.1021/acscatal.6b02124
15. Luo J., Larrosa I. *ChemSusChem.* **2017**, *10*, 3317–3332. doi 10.1002/cssc.201701058
16. Artz J., Muller T.E., Thenert K., Kleinekorte J., Meys R., Sternberg A., Bardow A., Leitner W. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 434–504. doi 10.1021/acs.chemrev.7b00435
17. Tortajada A., Julia-Hernandez F., Borjesson M., Moragas T., Martin R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15948–15982. doi 10.1002/anie.201803186
18. Yan S.-S., Fu Q., Liao L.-L., Sun G.-Q., Ye J.-H., Gong L., Bo-Xue Y.-Z., Yu D.-G. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *374*, 439–463. doi 10.1016/j.ccr.2018.07.011
19. Song J., Liu Q., Liu H., Jiang X. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 696–713. doi 10.1002/ejoc.201701436
20. Yang Y., Lee J.-W. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3905–3926. doi 10.1039/C8SC05539D
21. Yeung C.S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5492–5502. doi 10.1002/anie.201806285
22. He X., Qiu L.-Q., Wang W.-J., Chen K.-H., He L.-N. *Green Chem.* **2020**, *22*, 7301–7320. doi 10.1039/D0GC02743J
23. <https://www.eccsel.org/about-eccsel/eccsel-highlights>
24. <https://www.storeandgo.info>
25. Senderens J.-B., Sabatier P. *Comptes Rendus Acad. Sci.* **1902**, *82*, 514–516.
26. Vogt C., Monai M., Kramer G.J., Weckhuysen B.M. *Nature Cat.* **2019**, *2*, 188–197. doi 10.1038/s41929-019-0244-4
27. https://www.storeandgo.info/fileadmin/dateien/STORE_GO_power_to_gas_roadmap_update.pdf
28. Перечень поддерживаемых проектов Департаментом энергетики США по CCS: <https://netl.doe.gov/node/2476?list=Carbon%20Utilization>
29. <https://sgp.fas.org/crs/misc/R44902.pdf>
30. <https://www.nationalcarboncapturecenter.com/wp-content/uploads/2022/08/NCCC-BP6-Report-DE-FE0022596.pdf>
31. Larson E., Greig C., Jenkins J., Mayfield E., Pascale A., Zhang C., Drossman J., Williams R., Pacala S., Socolow R., Baik E.J., Birdsey R., Duke R., Jones R., Haley B., Leslie E., Paustian K., Swan A. *Net-Zero America: Potential Pathways, Infrastructure, and Impacts, Interim Report*. Princeton University, Princeton, NJ, December 15, **2020**. https://netzeroamerica.princeton.edu/img/Princeton_NZA_Interim_Report_15_Dec_2020_FINAL.pdf
32. https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/qanda_21_3661
33. Bazhenov S., Chubokсарov V., Maximov A., Zhdaneev O. *Sustain. Mater. Technol.* **2022**, *33*, e00452. doi 10.1016/j.susmat.2022.e00452
34. Bondarenko G.N., Ganina O.G., Lysova A.A., Fedin V.P., Beletskaya I.P. *J. CO₂ Util.* **2021**, *53*, 101718. doi 10.1016/j.jcou.2021.101718
35. Bondarenko G.N., Dvurechenskaya E.G., Ganina O.G., Alonso F., Beletskaya I.P. *Appl. Catal. B.* **2019**, *254*, 380–390. doi 10.1016/j.apcatb.2019.04.024
36. Kuznetsova S.A., Gorodishch I.V., Gak A.S., Zhe-rebtsova V.V., Gerasimov I.S., Medvedev M.G., Kitaeva D.Kh., Khakina E.A., North M., Belokon Yu.N. *Tetrahedron.* **2021**, *82*, 131929. doi 10.1016/j.tet.2021.131929
37. Rulev Yu.A., Gugkaeva Z.T., Lokutova A.V., Maleev V.I., Peregudov A.S., Wu X., North M., Belokon Yu.N. *ChemSusChem.* **2017**, *10*, 1152–1159. doi 10.1002/cssc.201601246
38. Rulev Yu.A., Larionov V.A., Lokutova A.V., Moskalenko M.A., Lependina O.L., Maleev V.I., North M., Belokon Yu.N. *ChemSusChem.* **2016**, *9*, 216–222. doi 10.1002/cssc.201501365
39. Rulev Yu.A., Gugkaeva Z., Maleev V.I., North M., Belokon Yu.N. *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 1614–1623. doi 10.3762/bjoc.11.176

40. Lyubimov S.E., Zvinchuk A.A., Chowdhury B. *Russ. Chem. Bull.* **2021**, *70*, 1324–1327. doi 10.1007/s11172-021-3218-z
41. Ghosh A., Reddy G.N., Siddhique M.P.K., Chatterjee S., Bhattacharjee S., Maitra R., Lyubimov S.E., Arzumanyan A.V., Naumkin A., Bhaumik A., Chowdhury B. *Green Chem.* **2022**, *24*, 1673–1692. doi 10.1039/D1GC04153C
42. Chowdhury B., Zvinchuk A.A., Aysin R.R., Khakina E.A., Cherkasova P.V., Lyubimov S.E. *Catal. Surv. Asia.* **2021**, *25*, 419–423. doi 10.1007/s10563-021-09341-9
43. Lyubimov S.E., Zvinchuk A.A., Sokolovskaya M.V., Davankov V.A., Chowdhury B., Zhemchugov P.V., Arzumanyan A.V. *Appl. Catal. A.* **2020**, *592*, 117433. doi 10.1016/j.apcata.2020.117433
44. Lyubimov S.E., Zvinchuk A.A., Chowdhury B., Davankov V.A. *Russ. Chem. Bull.* **2020**, *69*, 1598–1600. doi 10.1007/s11172-020-2941-1
45. Tsygankov A.A., Chusov D. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 13077–13084. doi 10.1021/acscatal.1c03785
46. Greish A.A., Finashina E.D., Tkachenko O.P., Shuvalova E.V., Kustov L.M. *Mendeleev Commun.* **2016**, *26*, 497–499. doi 10.1016/j.mencom.2016.11.012
47. Dubey A., Nencini L., Fayzullin R.R., Nervi C., Khusnutdinova J.R. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3864–3868. doi 10.1021/acscatal.7b00943
48. Егазарьянц С.В., Караханов Э.А., Кардашев С.В., Максимов А.Л., Миносьянц С.С. *Нефтехимия.* **2002**, *42*, 451–454. [Egazar'yants S.V., Karakhanov E.A., Kardashev S.V., Maksimov A.L., Minos'yants S.S. *Pet. Chem.* **2002**, *42*, 414–417.]
49. Егазарьянц С.В., Караханов Э.А., Кардашев С.В., Максимов А.Л., Миносьянц С.С. *Нефтехимия.* **2004**, *44*, 16–26. [Egazar'yants S.V., Karakhanov E.A., Kardashev S.V., Maksimov A.L., Minos'yants S.S. *Pet. Chem.* **2004**, *44*, 13–23.]
50. Колесниченко Н.В., Кремлева Е.В., Телешев А.Т., Ежова Н.Н., Ганин Д.А., Те В., Сливинский Е.В. *Нефтехимия.* **2006**, *46*, 25–27. [Kolesnichenko N.V., Kremleva E.V., Teleshov A.T., Ezhova N.N., Ganin D.A., Te V., Slivinskii E.V. *Pet. Chem.* **2006**, *46*, 22–24.] doi 10.1134/S096554410601004X
51. Волнина Э.А., Кипнис М.А. *Кинетика и Катализ.* **2020**, *61*, 107–118. [Volnina E.A., Kipnis M.A. *Kinet. Catal.* **2020**, *61*, 119–129.] doi 10.1134/S0023158420010115
52. Кипнис М.А., Самохин П.В., Волнина Э.А., Магомедова М.В., Туркова Т.В. *Кинетика и Катализ.* **2022**, *63*, 351–362. [Kipnis M.A., Samokhin P.V., Volnina E.A., Magomedova M.V., Turkova T.V. *Kinet. Catal.* **2022**, *63*, 119–129.] doi 10.31857/S045388112203008X
53. Magomedova M.V., Starozhitskaya A.V., Afokin M.I., Perov I.V., Kipnis M.A., Lin G.I. *Pet. Chem.* **2020**, *60*, 1244–1250. doi 10.1134/S0965544120110146
54. Ganina O.G., Bondarenko G.N., Isaeva V.I., Kustov L.M., Beletskaya I.P. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *55*, 1813–1820. doi 10.1134/S1070428019120017
55. Finashina E.D., Kustov L.M., Tkachenko O.P., Kravovskiy V.G., Formenova E.I., Beletskaya I.P. *Russ. Chem. Bull.* **2014**, *63*, 2652–2656. doi 10.1007/s11172-014-0794-1
56. Bondarenko G.N., Dvurechenskaya E.G., Magomedov Sh.E., Beletskaya I.P. *Catal. Lett.* **2017**, *147*, 2570–2580. doi 10.1007/s10562-017-2127-0
57. von Basaroff A. *Dissertation Thesis*, Leipzig, **1868**.
58. Bazarov A.I. *J. Prakt. Chem.* **1870**, *2*, 283.
59. Wöhler F. *Poggendorff's Ann. Phys.* **1828**, *12*, 253.
60. Sergeev Y.A., Anderzhanov R.V., Vorob'ev A.A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2020**, *90*, 1168–1172. doi 10.1134/S1070363220060328
61. Lindsey A.S., Jeskey H. *Chem. Rev.* **1957**, *57*, 583–620. doi 10.1021/cr50016a001
62. Kolbe H. *Ann.* **1860**, *113*, 125–127. doi 10.1002/jlac.18601130120
63. Kolbe H. *J. Prakt. Chem.* **1874**, [2] *10*, 89–112.
64. Schmitt R. *J. Prakt. Chem.* **1885**, [2] *31*, 397–411.
65. Marasse S. German Patent **1893**, *73*, 279; Frdl. 3, 821.
66. Marasse S. German Patent **1894**, *78*, 708; Frdl. 4, 152.
67. Kito T., Hirao I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 3470–3474. doi 10.1246/bcsj.46.3470
68. Elmas S., Subhani M.A., Vogt H., Leitner W., Müller T.E. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1356–1360. doi 10.1039/C3GC40147B
69. Kosugi Y., Imaoka Y., Gotoh F., Rahim M.A., Matsui Y., Sakanishi K. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 817–821. doi 10.1039/B210793G
70. Rahim M.A., Matsui Y., Matsuyama T., Kosugi Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 2191–2195. doi 10.1246/bcsj.76.2191
71. Rahim M.A., Matsui Y., Kosugi Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 619–622. doi 10.1246/bcsj.75.619
72. Luo J., Preciado S., Xie P., Larrosa I. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 6798–6802. doi 10.1002/chem.201601114
73. Kirimura K., Ishii Y. *Future Directions in Biocatalysis*. 2nd Edn. Ed. T. Matsuda. London: Elsevier. **2017**, 135–147.
74. Tommasi I.C., *Catalysts.* **2019**, *9*, 37. doi 10.3390/catal9010037

75. Payer S.E., Faber K., Glueck S.M. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 2402–2420. doi 10.1002/adsc.201900275
76. Kirimura K., Gunji H., Wakayama R., Hattori T., Ishii Y. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2010**, *394*, 279–284. doi 10.1016/j.bbrc.2010.02.154
77. Kirimura K., Yanaso S., Kosaka S., Koyama K., Hattori T., Ishii Y. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 206–208. doi 10.1246/cl.2011.206
78. Pesci L., Glueck S.M., Gurikov P., Smirnova I., Faber K., Liese A. *FEBS J.* **2015**, *282*, 1334–1345. doi 10.1111/febs.13225
79. Ren J., Yao P., Yu S., Dong W., Chen Q., Feng J., Wu Q., Zhu D. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 564–567. doi 10.1021/acscatal.5b02529
80. Sadamitsu Y., Okumura A., Saito K., Yamada T. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 9837–9840. doi 10.1039/C9CC04550C
81. Feldman R.I., Mintzer B., Zhu D., Wu J.M., Biroc S.L., Yuan S., Emayan K., Chang Z., Chen D., Arnaiz D.O., Bryant J., Ge X.S., Whitlow M., Adler M., Polokoff M.A., Li W.-W., Ferrer M., Sato T., Gu J.-M., Shen J., Tseng J.-L., Dinter H., Buckman B. *Chem. Biol. Drug Des.* **2009**, *74*, 43–50. doi 10.1111/j.1747-0285.2009.00833.x
82. Mueller R., Li Y.-X., Hampson A., Zhong S., Harris C., Marrs C., Rachwal S., Ulas J., Nielsson L., Rogers G. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 3923–3926. doi 10.1016/j.bmcl.2011.05.026
83. Tiefenbacher K., Gollner A., Mulzer J. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9616–9622. doi 10.1002/chem.201000706
84. Friend C. *Encyclopedia of Lubricants and Lubrication*. Ed. T. Mang. Berlin, Heidelberg: Springer, **2014**.
85. <https://methanol.org/methanol-price-supply-demand>
86. Olah G.A., Goepfert A., Prakash G.K.S., *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*. 3rd Edn. Weinheim: Wiley-VCH, **2018**.
87. Goepfert A., Czaun M., Jones J.-P., Prakash G.K.S., Olah G.A. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7995–8048. doi 10.1039/C4CS00122B
88. Behrens M., Studt F., Kasatkin I., Kühl S., Hävecker M., Abild-Pedersen F., Zander S., Girgsdies F., Kurr P., Kniep B., Tovar M., Fischer R.W., Nørskov J.K., Schlögl R. *Science*. **2012**, *336*, 893–898. doi 10.1126/science.1219831
89. *Syngas: Production Methods, Post Treatment and Economics*. Ed. I.B.A. Kurucz. New York: Nova Science Publishers, **2009**.
90. Lee J.S., Lee K.H., Lee S.Y., Kim Y.G. *J. Catal.* **1993**, *144*, 414–424. doi 10.1006/jcat.1993.1342
91. Rasmussen P.B., Holmblad P.M., Askgaard T., Ovesen C.V., Stoltze P., Nørskov J.K., Chorkendorff I. *Catal. Lett.* **1994**, *26*, 373–381. doi 10.1007/BF00810611
92. Abdel-Mageed A.M., Klyushin A., Rezvani A., Knop-Gericke A., Schlögl R., Behm R.J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10325–10329. doi 10.1002/anie.201900150
93. Wu J., Saito M., Takeuchi M., Watanabe T. *Appl. Catal. A-Gen.* **2001**, *218*, 235–240. doi 10.1016/S0926-860X(01)00650-0
94. Liang B., Ma J., Su X., Yang C., Duan H., Zhou H., Deng S., Li L., Huang Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 9030–9037. doi 10.1021/acs.iecr.9b01546
95. Pontzena F., Liebnerb W., Gronemannb V., Rothaemela M., Ahlersb B. *Cat. Today*. **2011**, *171*, 242–250. doi 10.1016/j.cattod.2011.04.049
96. Álvarez A., Bansode A., Urakawa A., Bavykina A.V., Wezendonk T.A., Makkee M., Gascon J., Kapteijn F. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9804–9838. doi 10.1021/acs.chemrev.6b00816
97. Bowker M., Lawes N., Gow I., Hayward J., Esquiú J.R., Richards N., Smith L.R., Slater T.J.A., Davies T.E., Dummer N.F., Kaban L., Logsdail A., Catlow R.C., Taylor S., Hutchings G.J. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 5371–5379. doi 10.1021/acscatal.2c00552
98. Saito M., Takeuchi M., Fujitani T., Toyir J., Luo S., Wu J., Mabuse H., Ushikoshi K., Mori K., Watanabe T. *Appl. Organomet. Chem.* **2000**, *14*, 763–772. doi 10.1002/1099-0739(200012)14:12<763::AID-AOC98>3.0.CO;2-4
99. Tada S., Kayamori S., Honma T., Kamei H., Nariyuki A., Kon K., Toyao T., Shimizu K., Satokawa S. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 7809–7819. doi 10.1021/acscatal.8b01396
100. Yang M., Yu J., Tong X., Sun X., Xua H., Sun J. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 7509–7512. doi 10.1039/D1CC02784K
101. Zhang X., Kirilin A.V., Rozeveld S., Kang J.H., Pollefeyt G., Yancey D.F., Chojecki A., Vanchura B., Blum M. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 3868–3880. doi 10.1021/acscatal.2c00207
102. Nandiyanto A.B.D., Kim S.G., Iskandar F., Okuyama K. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *120*, 447–453. doi 10.1016/j.micromeso.2008.12.019
103. Santos S.M.L., Nogueira K.A.B., Gama M.S., Lima J.D.F., Silva I.J. Jr., Azeveda D.C.S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *180*, 284–292. doi 10.1016/j.micromeso.2013.06.043
104. Koizumi N., Jiang X., Kugai J., Song C. *Catal. Today*. **2012**, *194*, 16–24. doi 10.1016/j.cattod.2012.08.007

105. Hermida L., Agustian J., Abdullah A.Z., Mohamed A.R. *Open Chem.* **2019**, *17*, 1000–1016. doi 10.1515/chem-2019-0107
106. Kleitz F., Choia S.H., Ryou R. *Chem. Commun.* **2003**, 2136–2137. doi 10.1039/B306504A
107. Koh M.K., Khavarian M., Chai S.P., Mohamed A.R. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2018**, *43*, 9334–9342. doi 10.1016/j.ijhydene.2018.03.202
108. Shao Y., Kosari M., Xi S., Zeng H.C. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 5750–5765. doi 10.1021/acscatal.2c00726
109. Dong X., Liang X.L., Li H.Y., Lin G.D., Zhang P., Zhang H.B. *Catal. Today.* **2009**, *147*, 158–165. doi 10.1016/j.cattod.2008.11.025
110. Zhang H.B., Liang X.L., Dong X., Li H.Y., Lin G.D. *Catal. Surv. Asia.* **2009**, *13*, 41–58. doi 10.1007/s10563-009-9066-8
111. Liang X.L., Dong X., Lin G.D., Zhang H.B. *Appl. Catal. B.* **2009**, *88*, 315–322. doi 10.1016/j.apcatb.2008.11.018
112. Yang Z.Q., Guo S.J., Pan X.L., Wang J.H., Bao X.H. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4500–4503. doi 10.1039/C1EE01428E
113. Pan X.L., Bao X.H. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 553–562. doi 10.1021/ar100160t
114. Wang G., Chen L., Sun Y., Wu J., Fu M., Ye D. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 45320–45330. doi 10.1039/C5RA04774A
115. Deng K., Hu B., Lu Q., Hong X. *Catal. Commun.* **2017**, *100*, 81–84. doi 10.1016/j.catcom.2017.06.041
116. Ban H., Li C., Asami K., Fujimoto K. *Catal. Commun.* **2014**, *54*, 50–54. doi 10.1016/j.catcom.2014.05.014
117. Jiang X., Nie X., Guo X., Song C., Chen J.G. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 7984–8034. doi 10.1021/acs.chemrev.9b00723
118. Xie S., Zhang W., Lan X., Lin H. *ChemSusChem.* **2020**, *13*, 6141–6159. doi 10.1002/cssc.202002087
119. Sen R., Koch C.J., Galvan V., Entesari N., Goepfert A., Prakash G.K.S. *J. CO₂ Util.* **2021**, *54*, 101762. doi 10.1016/j.jcou.2021.101762
120. Reller C., Pöge M., Lißner A., Mertens F.O.R.L. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 14799–14804. doi 10.1021/es503914d
121. Navarro-Jaén S., Virginie M., Bonin J., Robert M., Wojcieszak R., Khodakov A.Y. *Nat. Rev. Chem.* **2021**, *5*, 564–579. doi 10.1038/s41570-021-00289-y
122. Bai S.-T., Smet G., Liao Y., Sun R., Zhou C., Beller M., Maes B.U.W., Sels B.F. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 4259–4298. doi 10.1039/D0CS01331E
123. Ren M., Zhang Y., Wang X., Qiu H. *Catalysts.* **2022**, *12*, 403. doi 10.3390/catal12040403
124. Kothandaraman J., Goepfert A., Czaun M., Olah G.A., Prakash G.K.S. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 778–781. doi 10.1021/jacs.5b12354
125. Bai S.-T., Zhou C., Wu X., Sun R., Sels B. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 12682–12691. doi 10.1021/acscatal.1c02638
126. Niermann M., Beckendorff A., Kaltschmitt M., Bonhoff K. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2019**, *44*, 6631–6654. doi 10.1016/j.ijhydene.2019.01.199
127. Kothandaraman J., Kar S., Sen R., Goepfert A., Olah G.A., Prakash G.K.S. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2549–2552. doi 10.1021/jacs.6b11637
128. Li D., Li X., Gong J. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11529–11653. doi 10.1021/acs.chemrev.6b00099
129. Olah G.A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2636–2639. doi 10.1002/anie.200462121
130. Olah G.A., Goepfert A., Prakash G.K.S. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 487–498. doi 10.1021/jo801260f
131. Olah G.A., Prakash G.K.S. Пат. US7605293 B2 (2009). США.
132. <https://www.carbonrecycling.is/project-goplant>
133. Drury D.J. *Formic Acid. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.* New York: John Wiley & Sons, Inc. **2013**.
134. Yin Z., Wu X.-F. *The Chemical Transformations of C1 Compounds.* Eds. X.-F. Wu, B. Han, K. Ding, Z. Liu. Weinheim: Wiley-VCH. **2022**, *1*, 249–288.
135. Reutemann W., Heinz K. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.* Weinheim: Wiley-VCH. **2012**, 13–33.
136. Farlow M.W., Adkins H. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2222–2223. doi 10.1021/ja01314a054
137. Kolomnikov I.S., Lobeveva T.S., Vol'pin M.E. *Russ. Chem. Bull.* **1972**, *21*, 2263–2264. doi 10.1007/BF00855315
138. Inoue Y., Sasaki Y., Hashimoto H. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1975**, 718–719. doi 10.1039/C39750000718
139. Inoue Y., Izumida H., Sasaki Y., Hashimoto H. *Chem. Lett.* **1976**, *5*, 863–864. doi:10.1246/cl.1976.863
140. Jessop P.G., Ikariya T., Noyori R. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 259–272. doi 10.1021/cr00034a001
141. Mellmann D., Sponholz P., Junge H., Beller M. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3954–3988. doi 10.1039/C5CS00618J
142. Onishi N., Iguchi M., Yang X., Kanega R., Kawana-mi H., Xu Q., Himeda Y. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *9*, 1801275. doi 10.1002/aenm.201801275
143. Klankermayer J., Wesselbaum S., Beydoun K., Leitner W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7296–7343. doi 10.1002/anie.201507458

144. Wang W.-H., Himeda Y., Muckerman J.T., Manbeck G.F., Fujita E. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12936–12973. doi 10.1021/acs.chemrev.5b00197
145. Gunasekar G.H., Park K., Jung K.-D., Yoona S. *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 882–895. doi 10.1039/C5QI00231A
146. Singh T., Jalwal S., Chakraborty S. *Asian J. Org. Chem.* **2022**, doi 10.1002/ajoc.202200330.
147. Gorbunov D.N., Nenasheva M.V., Terenina M.V., Kardasheva Yu.S., Kardashev S.V., Naranov E.R., Bugaev A.L., Soldatov A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. *Pet. Chem.* **2022**, *62*, 1–39. doi 10.1134/S0965544122010054
148. Tanaka R., Yamashita M., Nozaki K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14168–14169. doi 10.1021/ja903574e
149. Kanega R., Ertem M.Z., Onishi N., Szalda D.J., Fujita E., Himeda Y. *Organometallics.* **2020**, *39*, 1519–1531. doi 10.1021/acs.organomet.9b00809
150. Kanega R., Onishi N., Szalda D.J., Ertem M.Z., Muckerman J.T., Fujita E., Himeda Y. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6426–6429. doi 10.1021/acscatal.7b02280
151. Hull J.F., Himeda Y., Wang W.-H., Hashiguchi B., Periana R., Szalda D.J., Muckerman J.T., Fujita E. *Nature Chem.* **2012**, *4*, 383–388. doi 10.1038/nchem.1295
152. Jessop P.G., Hsiao Y., Ikariya T., Noyori R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 344–355. doi 10.1021/ja953097b
153. Munshi P., Main A.D., Linehan J.C., Tai C.-C., Jessop P.G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7963–7971. doi 10.1021/ja0167856
154. Filonenko G.A., Putten R., Schulpen E.N., Hensen E.J.M., Pidko E.A. *ChemCatChem.* **2014**, *6*, 1526–1530. doi:10.1002/cctc.201402119
155. Scott M., Molinos B.B., Westhues C., Francik G., Leitner W. *ChemSusChem.* **2017**, *10*, 1085–1093. doi 10.1002/cssc.201601814
156. Weilhard A., Qadir M.I., Sans V., Dupont J. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1628–1634. doi 10.1021/acscatal.7b03931
157. Schieweck B.G., Westhues N.F., Klankermayer J. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 6519–6523. doi 10.1039/C8SC05230A
158. Zhang Y., MacIntosh A.D., Wong J.L., Bielinski E.A., Williard P.G., Mercado B.Q., Hazari N., Bernskoetter W.H. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4291–4299. doi 10.1039/C5SC01467K
159. Trivedi M., Kumar A., Husain A., Rath N.P. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 4385–4396. doi 10.1021/acs.inorgchem.0c01937
160. Chaudhary K., Trivedi M., Masram D.T., Kumar A., Kumar G., Husain A., Rath N.P. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 2994–3000. doi 10.1039/C9DT04662C
161. Bertini F., Glatz M., Gorgas N., Stoger B., Peruzzini M., Veiros L.F., Kirchner K., Gonsalvi L. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 5024–5029. doi 10.1039/C7SC00209B
162. Kostera S., Weber S., Peruzzini M., Veiros L.F., Kirchner K., Gonsalvi L. *Organometallics.* **2021**, *40*, 1213–1220. doi 10.1021/acs.organomet.0c00710
163. Wei D., Sang R., Sponholz P., Junge H., Beller M. *Nat. Energy.* **2022**, *7*, 438–447. doi 10.1038/s41560-022-01019-4
164. Wei D., Junge H., Beller M. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 6020–6024. doi 10.1039/D1SC00467K
165. Sun R., Liao Y., Bai S.-T., Zheng M., Zhou C., Zhang T., Sels B.F. *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14*, 1247–1285. doi 10.1039/D0EE03575K
166. Zhang L., Zhou M., Wang A., Zhang T. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 683–733. doi 10.1021/acs.chemrev.9b00230
167. Preti D., Resta C., Squarzialupi S., Fachinetti G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12551–12554. doi 10.1002/anie.201105481
168. Puthiaraj P., Lee Y.-R., Zhang S., Ahn W.-S. *J. Mater. Chem. A.* **2016**, *4*, 16288–16311. doi 10.1039/C6TA06089G
169. Gunasekar G.H., Jung K.-D., Yoon S. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 3717–3723. doi 10.1021/acs.inorgchem.8b03336
170. Park K., Gunasekar G.H., Kim S.-H., Park H., Kim S., Park K., Jung K.-D., Yoon S. *Green Chem.* **2020**, *22*, 1639–1649. doi 10.1039/C9GC03685G
171. Li Z., Rayder T.M., Luo L., Byers J.A., Tsung C.-K. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 8082–8085. doi 10.1021/jacs.8b04047
172. Schaub T., Paciello R., Mohl K.-D., Schneider D., Schaefer M., Rittinger S. Пат. WO2010149507A2 (2010). Герм.
173. Schaub T., Paciello R.A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7278–7282. doi 10.1002/anie.201101292
174. Schaub T., Bey O., Meier A., Fries D.M., Hugo R. Пат. WO2013050367A2 (2013). Герм.
175. Hintermair U., Wesselbaum S., Leitner W. PCT/EP2012/050111, **2012**.
176. Wesselbaum S., Hintermair U., Leitner W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8585–8588. doi 10.1002/anie.201203185

Novel Technological Paradigm of CO₂ Application as C1-Synthon in Organic Chemistry: I. Synthesis of Hydroxybenzoic Acids, Methanol and Formic Acid

N. Yu. Kuznetsov^{a, b, *}, A. L. Maximov^a, and I. P. Beletskaya^c

^a *A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Leninsky prosp., 29, Moscow, 119991 Russia*

^b *A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, ul. Vavilova, 28, Moscow, 119991 Russia*

^c *Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1/3, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: nkuznff@ineos.ac.ru

Received October 12, 2022; revised October 22, 2022; accepted October 24, 2022

Uncontrollable growth of CO₂ concentration in the Earth atmosphere is a cause of ever-accelerating global warming. The warming up of the atmosphere and the increase in the partial pressure of CO₂ induce multiple negative, catastrophic phenomena on a global scale. At the same time CO₂ composes a unique and practically inexhaustible source of synthetic carbon (C1-synthon). A well-funded comprehensive study of the processes of transformation of CO₂ into chemically valuable products (carboxylic acids, linear organic carbonates, urea and its derivatives, methanol, dimethyl ether, industrial gases – CO, methane, higher hydrocarbons, products of fine organic synthesis) has been carried out in various countries for more than recent 20 years to mitigate CO₂ emissions into the atmosphere. In Russia, this problem has remained virtually unnoticed. Therefore, the authors set the task in this review to draw the attention of chemists to the possibilities of using CO₂ in synthesis and to the achievements that have been made in this area, particularly in synthesis of hydroxybenzoic acids, methanol and formic acid.

Keywords: carbon dioxide, CO₂, C1-synthon, Kolbe-Schmitt reaction, salicylic acid, methanol, formic acid, catalysis