

**CO₂ ZAMIAST CO: KATALITYCZNA
KONWERSJA CO₂ W SYNTEZIE ZWIĄZKÓW
KARBONYLOWYCH**

**CO₂ INSTEAD OF CO: CATALYTIC CONVERSION
OF CO₂ IN THE SYNTHESIS OF CARBONYL
COMPOUNDS**

Ewelina Wójcik, Anna M. Trzeciak*

*Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: anna.trzeciak@chem.uni.wroc.pl

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Redukcja CO₂ do CO i pochodnych kwasu mrówkowego
2. Reakcje hydroformylacji z udziałem CO₂ katalizowane kompleksami rodu i rutenu
3. Reakcje syntezy związków karbonylowych katalizowane kompleksami palladu
4. Redukcja cząsteczki ditlenku węgla z udziałem silanów

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Dr Ewelina Wójcik jest absolwentką Uniwersytetu Wrocławskiego. Stopień doktora nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne uzyskała w 2016 roku i aktualnie jest zatrudniona na stanowisku asystenta badawczo-naukowego na Wydziale Chemii w zespole Katalizy i Chemii Koordynacyjnej. Zajmuje się syntezą kompleksów palladowych oraz badaniem ich właściwości katalitycznych. Jej zainteresowania naukowe obejmują także katalityczne reakcje tworzenia nowych połączeń C-C, C-N.



<https://orcid.org/0000-0001-6756-7245>

Prof. dr hab. Anna Trzeciak jest absolwentką Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Stopień doktora uzyskała w 1981 r., na podstawie rozprawy *Struktura i aktywność katalityczna kompleksów metali w reakcjach rozkładu wodoronadtlenków* wykonanej pod opieką profesora Józefa J. Ziółkowskiego. W roku 1991 uzyskała stopień doktora habilitowanego, w roku 2000 tytuł profesora, od 2006 roku jest zatrudniona na stanowisku profesora na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Jej specjalnością naukową jest chemia koordynacyjna i kataliza z udziałem związków metali, w tej dziedzinie opublikowała ponad 160 prac. Wypromowała 57 magistrów i 12 doktorów. Jest kierownikiem Zespołu badawczego Katalizy i Chemii Koordynacyjnej.



<https://orcid.org/0000-0002-4388-2109>

ABSTRACT

Modern industrial carbonylation processes, leading to functionalized carbonyl compounds, are based on the application of highly toxic and flammable carbon monoxide. Recently, carbon dioxide which is non-toxic and abundant, has attracted attention as a perfect C1 source to build new C-C and C-N bonds. From the standpoint of green and sustainable chemistry, it is appealing and challenging to combine the reduction of CO₂ with subsequent carbonylation using *in situ* formed CO.

Herein we present the application of CO₂ as C1 building block for the carbonylation of different organic compounds in the presence of transition metal catalysts (e.g. Pd, Rh, Ru, Fe). Industrially important organic compounds has been obtained in hydroformylation, dehydrogenation, hydrogenation, aminocarbonylation and carboxylation reactions with CO₂.

On the other hand, rapid reduction of CO₂ to CO could be processed in the metal catalyst – free systems, using a catalytic amount of fluoride salt and stoichiometric amount of di- or hydrosilane. In these reactions silyl formate has been identified as an important intermediate formed from silane and carbon dioxide.

Also hydrazine and sodium borohydrate have been used for CO₂ reduction to formic acid or other products. Obviously, these reactions could be restricted because of their sensitivity to the applied conditions, high cost of reactants as well as the waste generated.

The presented examples of catalytic carbonylation reactions with CO₂ as a source of CO group illustrate a high technological potential of this strategy.

Keywords: carbon dioxide, carbonylation, catalysis, reduction, silanes

Słowa kluczowe: ditlenek węgla, karbonylacja, kataliza, redukcja, silany

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

AC	– ang. <i>Active Carbon</i>
GC	– ang. <i>Gas Chromatography</i>
MOF	– ang. <i>Metal Organic Framework</i>
PMHS	– ang. <i>poli(methylhydrosilane)</i>
NMR	– ang. <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
NCs	– ang. <i>Nitrogen-rich Carbons</i>
rWGSR	– ang. <i>Reserved Water Gas Shift Reaction</i>
MCRs	– ang. <i>Multicomponent Reactions</i>
PNP	– ligand typu pincer
DBU	– 1,8-diazabicyklo(5.4.0)undek-7-en
C ₅ Me ₅	– pentametylocyklopentadien
IL	– kation cieczy jonowej
NMP	– N-metylopirolidon

WPROWADZENIE

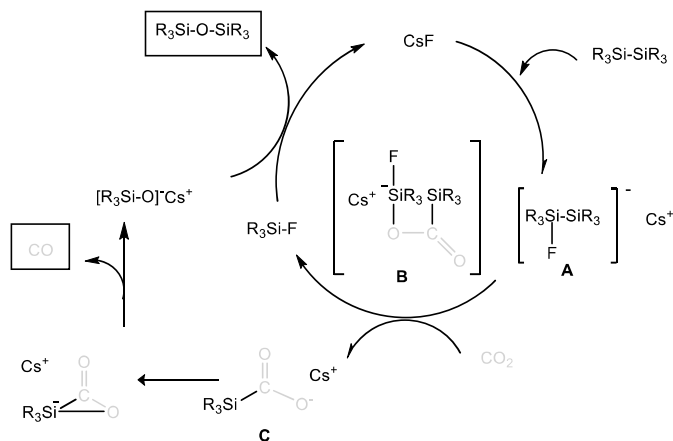
Powszechnie akceptowany pogląd, że wzrost stężenia ditlenku węgla w atmosferze niekorzystnie wpływa na zmiany klimatu, motywuje do podejmowania badań nad wiązaniem CO₂ i jego przetwarzaniem. Wytwarzanie wartościowych produktów chemicznych z CO₂, najlepiej atmosferycznego raczej nie rozwiąże problemów związanych z zanieczyszczeniem atmosfery i efektem cieplarnianym. Mimo to warto zauważyć, że CO₂ jest łatwo dostępnym, nietoksycznym oraz tanim surowcem dla chemii i technologii C1 [1,2]. Jednym z częściej badanych sposobów jego zagospodarowania jest otrzymywanie związków magazynujących wodór jak kwas mrówkowy, aldehyd mrówkowy, metanol czy metan. Duża trwałość cząsteczki CO₂ utrudnia jej aktywację i konwersję oraz powoduje, że znalezienie wystarczająco aktywnych katalizatorów do tych procesów jest ciągle wyzwaniem. Jednak wykorzystanie cząsteczki CO₂ jako potencjalnego źródła CO znalazło już zastosowanie w reakcjach karbonylowania związków organicznych katalizowanych kompleksami metali przejściowych. Reakcja ta cieszy się dużym zainteresowaniem we współczesnej katalizie, ponieważ stanowi jedną z najważniejszych dróg syntezy związków karbonylowych. Związki te stanowią szeroką gamę produktów pochodzenia naturalnego, znajdujących zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym i stosowanych jako materiały do syntezy bardziej złożonych układów [3-5].

W syntezie związków karbonylowych, prowadzonej klasycznie z gazowym CO, stosowane są także jego substytuty, np. karbonylowe kompleksy metali (Mo(CO)₆, W(CO)₆), aldehydy, wyższe alkohole czy poliole. W porównaniu z nimi, CO₂ ma wyraźną przewagę, ponieważ jest łatwo dostępny, nietoksyczny a także, w przeciwieństwie do wymienionych związków, nie generuje uciążliwych odpadów. Przeszkodą w jego szerszym wykorzystaniu jest natomiast duża trwałość wyrażona energią wiązania C=O równą 532 kJ/mol. Z tego powodu, reakcje karbonylowania z udziałem CO₂ wymagają obecności silnych i często kosztownych reduktorów takich jak wodorosilany czy Et₂Zn. W reakcjach z udziałem CO₂ stosowane były także silnie nukleofilowe związki metaloorganiczne litu czy magnezu.

1. REDUKCJA CO₂ DO CO I POCHODNYCH KWASU MRÓWKOWEGO

Mimo, że poczyniono znaczne postępy w zastosowaniu katalitycznych [7-9], fotokatalitycznych [10-12] i elektrochemicznych [13-16] procesów redukcji CO₂ z udziałem kompleksów metali przejściowych, takie układy są zazwyczaj złożone, a sama optymalizacja warunków reakcji może być trudna. Interesującą alternatywą dla tych układów może być zastosowanie silanów, w obecności których redukcja cząsteczki CO₂ zachodzi w zdecydowanie łagodniejszych warunkach reakcji i nie wymaga obecności metalicznych katalizatorów. W układach tych silany pełnią rolę

akceptora atomu tlenu (Schemat 1). Funkcję katalizatora przypisuje się nieorganicznym solom fluorkowym. Anion F⁻ koordynuje do jednego z atomów krzemu i tworzy hiperwaleńtne przejściowe A. Tym samym ułatwiona zostaje insercja cząsteczki CO₂ i jak podaje większość źródeł, tworzenie mrówczanu sililu [17-18] (związek C). Jest to kluczowy produkt pośredni, z którego na drodze dalszych przemian uwalniana jest cząsteczka tlenku węgla i regeneruje się sól fluorkowa. Wadą tych układów jest generowanie znacznych ilości odpadów, głównie w postaci pochodnych silanów. Dlatego obecne badania koncentrują się na szerokich możliwościach wykorzystania tych związków jako substratów w dalszych przemianach chemicznych.

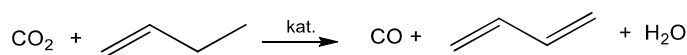


Schemat 1. Mechanizm redukcji CO₂ z udziałem fluorku ceszu i disilanu
Scheme 1. Mechanism for CO₂ reduction with CsF and disilane

W literaturze odnaleźć można kilka przykładów efektywnego wykorzystania tych produktów na drodze katalitycznych procesów. Zespół Skrydstrupa przetestował serię diarylodisilanów jako wysoce efektywnych reduktorów w procesie transformacji cząsteczki CO₂ do CO. Odpowiednio moderując warunki reakcji otrzymano całkowitą konwersję CO₂ w krótkim czasie (1 h w temperaturze 110°C) lub w niższych temperaturach (20°C po 18 h). Co więcej, wprowadzenie do układu niehigroskopijnej soli KHF₂ wyeliminowało konieczność prowadzenia reakcji w warunkach obojętnych [19].

Dobrymi kandydatami do redukcji CO₂ są także wodorkowe kompleksy metali. Mogą one działać także jako donory wodoru, co prowadzi do tworzenia wiązań C-H. Taką reaktywność wykazują wodorkowe kompleksy żelaza, Fe₂H_n⁻ (n = 0-3) [20]. Badania ich reakcji z CO₂ prowadzono metodami teoretycznymi i eksperymentalnymi, łącznie z analizą fazy gazowej. Przy pomocy spektrometrii

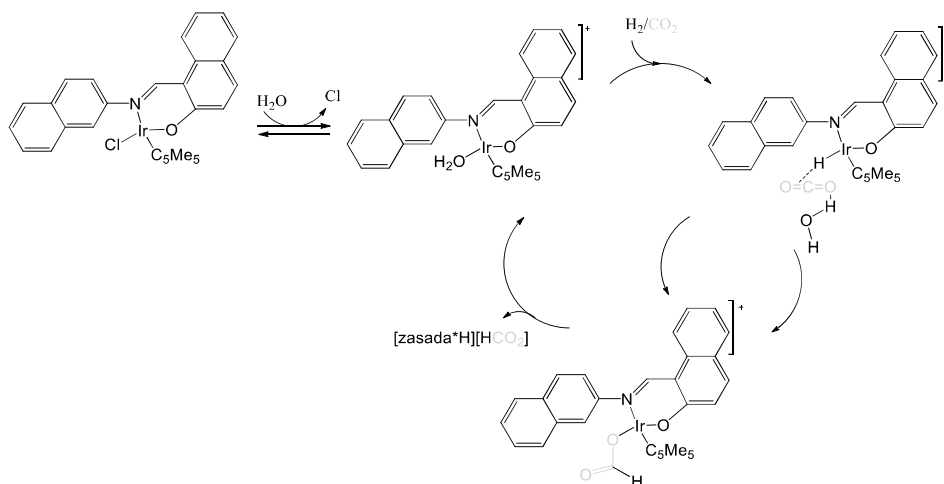
mas stwierdzono obecność form Fe₂O⁻, a później także Fe₂O₂, które powstały w reakcji z CO₂. Wszystkie aniony wodorkowe żelaza katalizują redukcję CO₂ do CO, natomiast wodorki Fe₂H⁻ i Fe₂H₂⁻ tworzyły także produkty ze skoordynowanym jonom mrówczanowym, Fe(HCO₂)⁻ i HFe(HCO₂)⁻. W tym przypadku następowało nie tylko oderwanie tlenu od cząsteczki CO₂, ale także utworzenie wiązania C-H [20].



Schemat 2. Odwodornienie 1-buteny do 1,3-butadienu przy użyciu CO₂
Scheme 2. Dehydrogenation of 1-butene to 1,3-butadiene using CO₂

Słabe właściwości utleniające CO₂ umożliwiają jego reakcję z węglowodorami, która polega na odwodornieniu węglowodoru i utworzeniu CO [21-22]. Przykładem takiego procesu jest reakcja CO₂ z 1-butenem, który jest ubocznym produktem w procesie przetwórstwa ropy naftowej (Schemat 2). Z kolei 1,3-butadien, produkt reakcji 1-buteny z CO₂, jest wartościowym surowcem do produkcji gumy, elastomerów i żywic. Ta reakcja nie tylko pozwala na zagospodarowanie pewnej ilości CO₂, ale także dostarcza ważny surowiec technologiczny. Jej dodatkową zaletą jest zgodność z zasadami zielonej chemii i brak niebezpiecznych produktów ubocznych. Reakcja wymaga użycia katalizatorów, zwykle heterogenicznych. Katalizator Fe₂O₃/Al₂O₃ pozwolił na otrzymanie selektywności do 1,3-butadienu na poziomie 39% [23]. Podobny wynik uzyskał Liu stosując zeolit z wbudowanymi jonami cynku (Zn-Si, Si/Zn = 40) [24]. Najwyższą jak dotąd selektywność, 54%, zapewnił katalizator osadzony na węglu aktywnym, Fe₇C₃@FeO/AC. Autorzy podkreślili ważną rolę nośnika węglowego, który posiada centra kwasowe niezbędne do przebiegu reakcji, a ponadto wpływa na proces tworzenia i dyspersji nanocząstek Fe₇C₃@FeO [25].

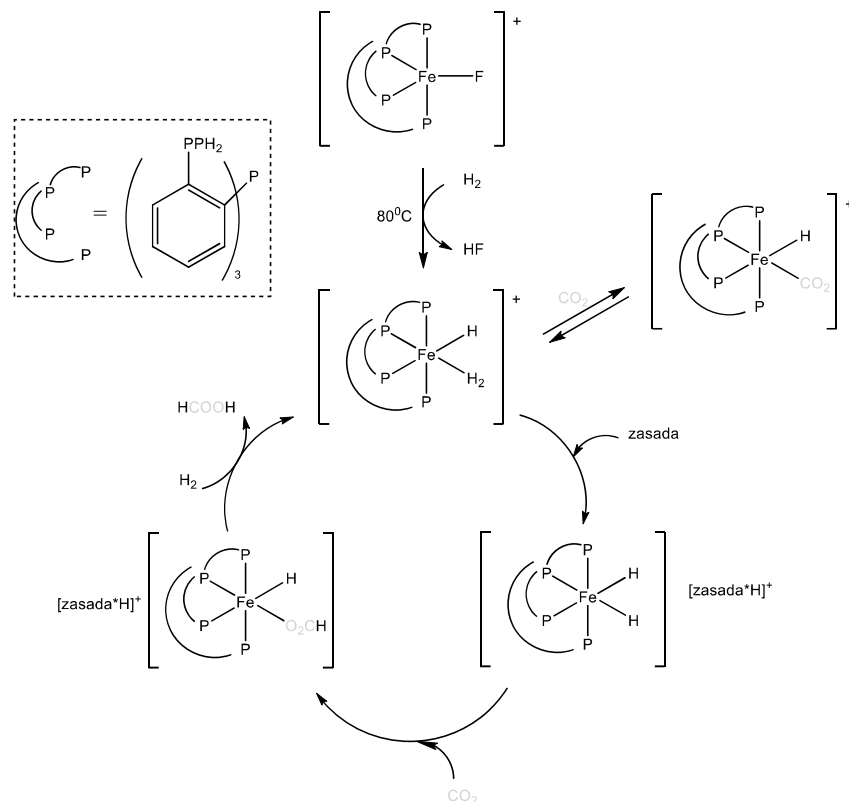
Do reakcji uwodornienia CO₂ zastosowano pół-sandwiczowe kompleksy Ir(III), Rh(III), Ru(II) i Os(II) z ligandem C₅Me₅ (pentametylocyklopentadienem) [26]. Produktami reakcji, prowadzonej pod ciśnieniem 60 bar CO₂/H₂ były mrówczany i dietyloformamid (DEF). Reakcję tworzenia mrówczanów badano w obecności zasad, z których najbardziej efektywna okazała się DBU (1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-en). Przy użyciu tej zasady uzyskano wartość TON równą 474 dla produktu [DBUH][HCO₂] w reakcji katalizowanej przez Ir(III). Aktywność wybranych metali zmieniała się w szeregu: Ir >> Rh > Os > Ru. Zaproponowany mechanizm redukcji CO₂ do mrówczanu zakłada insercję CO₂ do wiązania Ir-H (Schemat 3).

Schemat 3. Mechanizm uwodornienia CO₂ katalizowany pół-sandwiczowymi kompleksami Ir(III)Scheme 3. Mechanism for CO₂ hydrogenation catalyzed by half-sandwich Ir(III) complexes

Beller przedstawił katalizator Fe z tetradentnym ligandem fosforowym, aktywny w redukcji CO₂ i węglanów do mrówczanów i formamidów [27]. Reakcja była wykonana z udziałem kompleksów wodorkowych, a istotną rolę odgrywała w niej amina, która bierze udział w rozszczepieniu cząsteczki H₂ i wpływa na położenie stanu równowagi między kompleksami mono- i diwodorkowymi. Aktywacja CO₂ odbywa się poprzez insercję do wiązania Fe-H (Schemat 4).

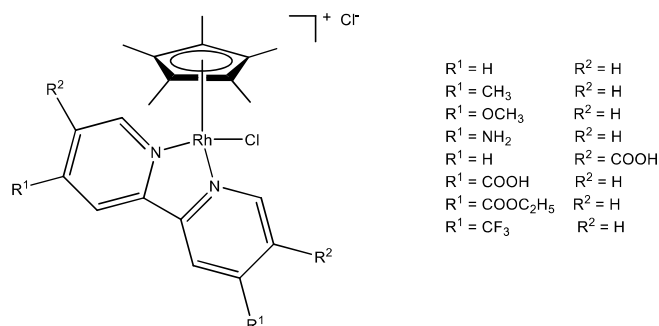
Ze względu na dobrą zdolność wiązania CO₂ i wysoką trwałość termiczną, hydrazyna jest obiecującym rozpuszczalnikiem do wiązania CO₂ pochodzącego z procesów technologicznych [28-31]. Badania mechanizmu oddziaływania pomiędzy hydrazyną i CO₂ pokazały, że polega ono na tworzeniu mono- i dikarbaminianów NH₂-NH-COO⁻ i ⁻OOC-NH-NH-COO⁻, których stężenia zależą od ilości CO₂ w roztworze. W odpowiednich warunkach związki te mogą uwalniać CO₂, co pozwala zaliczyć hydrazynę do efektywnych związków magazynujących CO₂ [28].

Wodny roztwór hydrazyny był także wykorzystany do fotokatalitycznej redukcji CO₂ w obecności katalizatora zawierającego nanocząstki Au-Cu osadzone na SrTiO₃/TiO₂ [29]. Naświetlanie lampą Xe doprowadziło do wygenerowania mieszaniny węglowodorów zawierającej CH₄, C₃H₆, C₂H₆ i C₂H₄, przy czym hydrazyna działała w tym procesie jako donator wodoru.



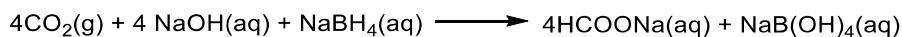
Schemat 4. Proponowany mechanizm uwodornienia CO₂ katalizowany kompleksami żelaza
 Scheme 4. Postulated mechanism for the Iron-catalyzed hydrogenation of CO₂

Fotocemiczną redukcję CO₂ do kwasu mrówkowego katalizują kompleksy Rh z pentametylocyklopentadieniem (C₅Me₅) i bipyrydyną z różnymi podstawnikami [30] (Schemat 5). Przy pomocy obliczeń teoretycznych wykazano, że podstawniki elektronowo-donorowe faworyzują redukcję CO₂, ponieważ obniżają charakter wodorkowy wiązania Rh-H. W efekcie rośnie stosunek HCCO:H₂. W badanej grupie związków najbardziej selektywnym katalizatorem tworzenia kwasu mrówkowego był $[\text{Rh}(\text{OCH}_3\text{-bpy})(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}]^+$. Wykazano ponadto, że wodorkowy kompleks Rh(III) odgrywa kluczową rolę w tworzeniu obu produktów reakcji.



Schemat 5. Struktura kompleksów $[\text{Rh}(\text{R-bpy})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]^+$
 Scheme 5. Structure of $[\text{Rh}(\text{R-bpy})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]\text{Cl}$ complexes

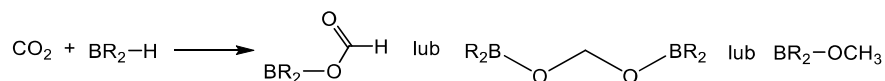
Tetrahydroborany były często stosowane do redukcji CO_2 do mrówczanów (HCOO^-) [32-44]. Jedną z zalet takiej metody jest bezpieczeństwo procesu, w którym nie jest konieczne stosowanie H_2 pod zwiększonym ciśnieniem. Zidentyfikowano produkty pośrednie zawierające bor, $[\text{BH}_i(\text{OH})_{4-i}]^-$ ($i = 1-4$) i $\text{BH}_j(\text{HCO}_2)(\text{OH})_{3-j}]^-$ ($j = 0-3$). Zaproponowano, że jeden z tych związków reaguje z utworzeniem mrówczanu (Schemat 6) [32].



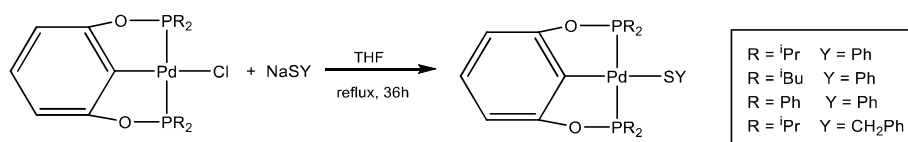
Schemat 6. Redukcja CO_2 z udziałem NaBH_4
 Scheme 6. CO_2 reduction using NaBH_4

Opracowano warunki efektywnej redukcji CO_2 do HCOOH w łagodnych warunkach. W 0,5 M roztworze KBH_4 otrzymano 1,15 mol/L kwasu, a produktem pośrednim był jon $\text{BH}_3(\text{OH})^-$ [36]. Obecność tego związku wskazuje na rozszczępienie cząsteczki H_2O w reakcji z BH_4^- . Zgodnie z tym można przyjąć, że w procesie tworzenia HCOOH ważną rolę odgrywa zarówno hydroliza BH_4^- jak i redukcja CO_2 .

Interesującym przykładem redukcji CO_2 jest reakcja hydroborowania z udziałem organicznych hydroboranów ($\text{R}_2\text{B-H}$), katalizowana przez kompleksy Ni i Pd z ligandami chelatowymi typu pincer [37]. Produktami redukcji 2-elektronowej był mrówczan borylu, 4-elektronowej bis(boryl)acetal a 6-elektronowej metoksyboran. Skład produktów zależał od rodzaju hydroboranu, katalizatora oraz kwasu Lewisa stosowanego jako ko-katalizator.

Schemat 7. Reakcja hydroborowania CO₂Scheme 7. CO₂ hydroboration

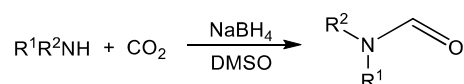
Do reakcji redukcji CO₂ do metanolu metodą hydroborowania użyto kompleksu palladu z ligandem typu pincer (POCOP) (Schemat 8) i katecholoboran (HBcat) [38]. Stosując ³¹P NMR zidentyfikowano pośredni związek, produkt reakcji kompleksu Pd z HBcat w obecności CO₂.



Schemat 8. Synteza kompleksów palladu z ligandem typu pincer

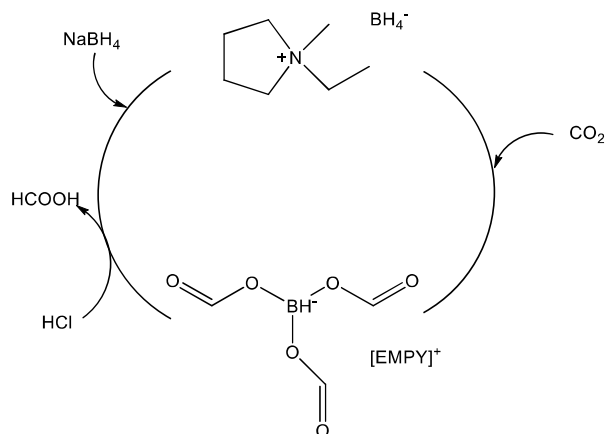
Scheme 8. Synthesis of pincer ligated palladium complexes

Mieszanina zawierająca NaBH₄ i CO₂ była wykorzystana do redukcyjnej formylacji amin (Schemat 9) [39].

Schemat 9. Redukcyjna formylacja amin w obecności CO₂ i NaBH₄Scheme 9. Reductive formylation of amines with CO₂ using NaBH₄

Redukcję CO₂ do HCOO⁻ pod ciśnieniem atmosferycznym przy pomocy KBH₄ przeprowadzono w obecności bimetalicznego stopu Ni-Cu [40] oraz katalizatora NiNPs@TiO₂ [41]. Użycie katalizatora Ni-P/Al₂O₃ w tej reakcji pozwoliło obniżyć stężenie NaBH₄ do 1% i przeprowadzić redukcję z efektywnością 41.37% [42].

Dobre wyniki w redukcji CO₂ w łagodnych warunkach, w temperaturze pokojowej, pod ciśnieniem 1 bar CO₂ i bez rozpuszczalnika, uzyskano po zastosowaniu cieczy jonowej [IL]BH₄, gdzie IL = kation 1-etylo-1-metylopiropoliowy [43]. Ta sama ciecz jonowa wykazała także zdolność wiązania CO₂ z rozcieńczonego gazu, o zawartości 6% obj. CO₂ w N₂. Kation cieczy jonowej ułatwia redukcję, ponieważ umożliwia wiązanie CO₂ w pobliżu anionu BH₄⁻ (Schemat 10).



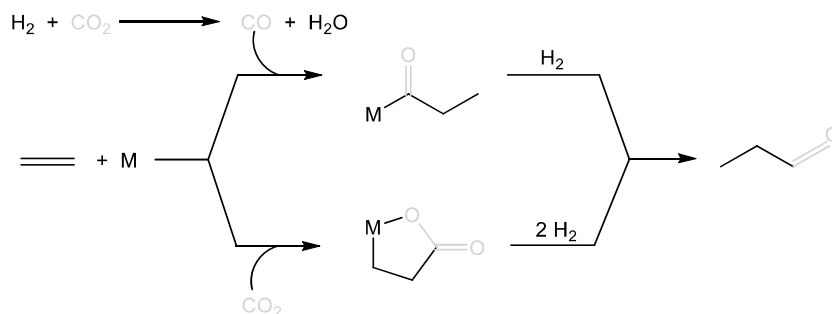
Schemat 10. Cykl wychwytywania i redukcji CO₂ do kwasu mrówkowego w obecności [EMPY][BH₄]
 Scheme 10. Carbon capture and reduction cycle of CO₂ to formic acid with [EMPY][BH₄]

Polimer koordynacyjny zawierający aniony BH₄⁻, M(BH₄)₂(pyz)₂ (M = Mg²⁺, Ca²⁺, pyz = pirazyna) zbudowany z jednostek [M₄(pyz)₄], konwertuje CO₂ do mrówczanów w postaci HCOO⁻ lub [BH₃(HCOO)]⁻ [44].

2. REAKCJE HYDROFORMYLACJI Z UDZIAŁEM CO₂ KATALIZOWANE KOMPLEKSAMI RODU I RUTENU

Sasaki przedstawił użycie CO₂ w hydroformylacji alkenów katalizowanej klasterem H₄Ru₄(CO)₁₂ [45]. W reakcji tworzyły się głównie alkohole, produkty uwodornienia powstających w pierwszym etapie aldehydów. Reakcja prowadzona w NMP (NMP = N-metylopirolidon) w 140°C pod ciśnieniem 4 MPa CO₂ i 4.0 MPa H₂, wymagała obecności dodatku soli, LiCl. Inne sole, jak NaCl, LiBr czy LiI, nie były wystarczająco efektywne. Warunki reakcji zoptymalizowane w tych badaniach dla cykloheksenu, okazały się także odpowiednie dla hydroformylacji propenu i metylostyrenu, chociaż wydajności produktów były niższe i wynosiły odpowiednio 33% i 57%.

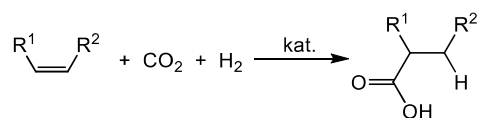
Zaproponowano dwa alternatywne schematy przebiegu konwersji alkenu do alkoholu, odpowiednio z udziałem CO i z CO₂ (Schemat 11). W pierwszym przypadku alkohol powstaje w wyniku hydroformylacji alkenu mieszaniną H₂/CO, przy czym CO jest produktem wcześniejszej redukcji CO₂ do CO. W drugim wariantcie alkohol tworzy się w wyniku hydroksykarbonylacji alkenu bezpośrednio z CO₂. Za przewagą mechanizmu pierwszego przemawia według autorów wpływ halogenków na przebieg reakcji, który zmienia się zgodnie z szeregiem Cl⁻ > Br⁻ > I⁻. Taki sam szereg aktywności zaobserwowano w reakcji redukcji CO₂ do CO, co wskazuje na udział CO w tworzeniu aldehydów i alkoholi [45].



Schemat 11. Możliwe ścieżki syntezy aldehydów
Scheme 11. Possible pathways for the synthesis of aldehydes

Leitner przeprowadził reakcję hydroksykarbonylacji alkenów prowadzącej do otrzymania kwasów karboksylowych przy użyciu katalizatora $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2/\text{PPh}_3$ (Schemat 12) [46]. Promotorami w tej reakcji były jodki, na przykład CH_3I , zastosowano także dodatek kwasu $p\text{-TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (p -toluenosulfonowy). Procedurę przetestowano z dobrym wynikiem dla alkenów cyklicznych i liniowych, w tym także dla alkenów z wewnętrznym wiązaniem podwójnym.

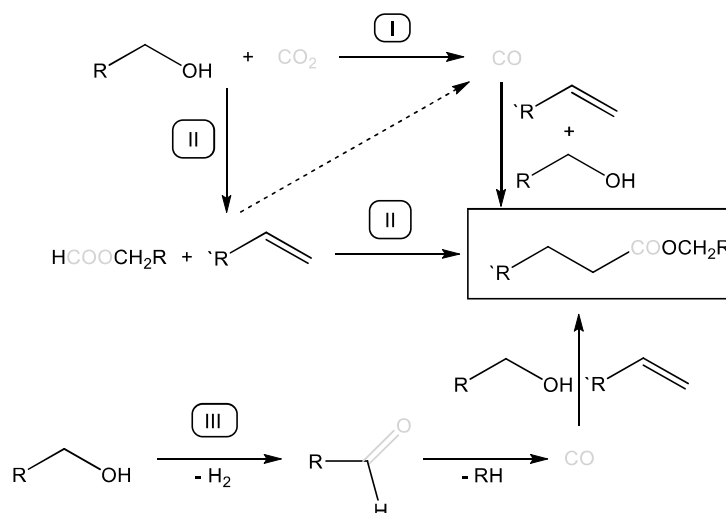
Eksperymenty wykonane z izotopowo znaczonego $^{13}\text{CO}_2$ i H_2^{18}O pokazały, że atom węgla obecny w grupie karboksylowej pochodzi od CO_2 natomiast atom tlenu jest dostarczany przez cząsteczkę H_2O . Na tej podstawie można założyć, że reakcja zachodzi z udziałem CO wygenerowanego przez redukcję CO_2 (reakcja odwróconej konwersji gazu wodnego, rWGSR)). Analiza GC (chromatografia gazowa) potwierdziła obecność CO w gazowych produktach reakcji kontrolnej wykonanej bez alkeny. Ustalono, że przy niższych stężeniach fosfiny dominuje cykl oparty na odwróconej konwersji gazu wodnego, natomiast przy nadmiarze fosfiny zwiększa się udział cyklu karbonylacji [46].



Schemat 12. Katalityczna reakcja hydroksykarbonylacji olefin za pomocą CO_2
Scheme 12. Catalytic hydrocarboxylation of olefins with CO_2

Przeprowadzono alkoksykarbonylację olefin terminalnych i cyklicznych (cyklopenten, norbornen) w obecności katalizatora Ru , stosując CO_2 i różne alkohole (metanol, etanol, 1-butanol, 1-nonanol, alkohol benzyłowy). Otrzymano odpowiednie estry [47]. W reakcji modelowej pomiędzy CO_2 i MeOH otrzymano mrówczan metylu ($\text{HC}(\text{O})\text{OCH}_3$), który także reagował z olefinami tworząc

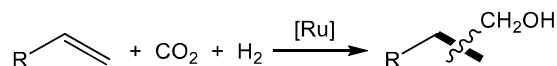
oczekiwany ester. Jednak wydajność estru otrzymanego w reakcji z HC(O)OCH_3 (17%) była niższa w porównaniu z reakcją z udziałem CO_2 (92%). Co ciekawe, wydajność estru była wyższa przy użyciu CO_2 niż CO , mimo, że CO_2 jest w tym układzie faktycznie donorem CO . Wskazują na to wyniki badań reakcji z użyciem znaczonych izotopowo $^{13}\text{CO}_2$ i $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$.



Schemat 13. Możliwe ścieżki reakcji karbonylowania przy użyciu ditlenku węgla
Scheme 13. Possible reaction pathways for the carbonylation using carbon dioxide

Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowano możliwe ścieżki alkoksycarbonylacji z udziałem CO_2 (Schemat 13) z jednoczesnym podkreśleniem, że dominuje ścieżka I.

W reakcji typu domino, obejmującej sekwencję dwóch reakcji - odwróconej konwersji tlenku węgla z parą wodną (rWGSR) i hydroformylacji, zastosowano jako katalizator kompleks Ru z ligandem fosforanowym(III) (Schemat 14) [48].

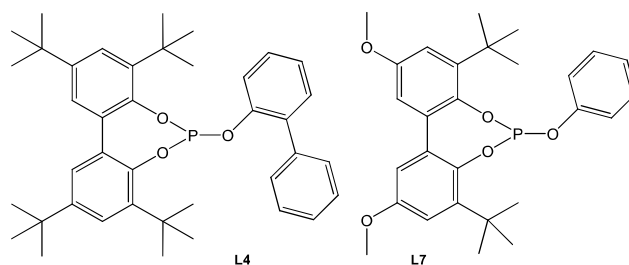


Schemat 14. Obecność CO_2 w hydroformylacji alkenów katalizowanej kompleksami Ru
Scheme 14. Ru -catalyzed hydroformylation of alkenes with CO_2

W modelowej reakcji użyto 1-okten jako substrat, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ jako katalizator oraz dodatkowo LiCl . W nieobecności liganda fosforowego, wydajność alkoholu wyniosła 33%, powstało także 22% oktenu, produktu uwodornienia. Przetestowano dużą grupę ligandów fosforowych, głównie fosforanów(III) i najlepsze wyniki

otrzymano z L4 i L7 (Schemat 15). Badania wpływu składu gazu na przebieg syntezy pokazały, że stosunek CO₂:H₂= 1:1 jest optymalny, jednak ważne jest także sumaryczne ciśnienie. I tak przy składzie gazu 30:30 wydajność była wyższa niż dla CO₂:H₂=20:20.

W ramach badań nad strukturą aktywnej formy katalizatora wykonano test ręciowy. Ponieważ dodanie Hg(0) nie spowodowało zmiany szybkości reakcji, można przyjąć, że aktywny jest katalizator homogeniczny. Należy podkreślić, że niezwykle ważną rolę w tym procesie odgrywa LiCl, który jako kwas Lewisa ułatwia redukcję pośredniego aldehydu do alkoholu [48].



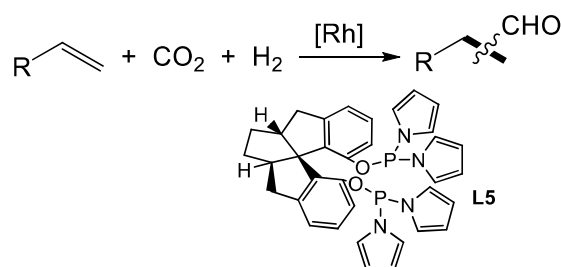
Schemat 15. Struktura P-ligandów
Scheme 15. Structure of P-ligands

Przedmiotem badań Duponta była hydroformylacja cykloheksenu przy użyciu CO₂/H₂ i różnych katalizatorów Ru w obecności imidazoliowych cieczy jonowych [49]. Prekursory RuCl₃*nH₂O i [RuCl₂(cod)]_n preferowały tworzenie heksanu jako głównego produktu z wydajnością ponad 90 %. Inaczej było w przypadku prekursora Ru₃(CO)₁₂, który zapewnił konwersję substratu na poziomie 96 %, z dobrą selektywnością do aldehydu i alkoholu. Zmiana anionu cieczy jonowej spowodowała obniżenie wydajności. Przy pomocy widm ¹³C NMR zbadano możliwość tworzenia *in situ* kompleksów karbenowych i potwierdzono ich obecność zarówno dla reakcji bez CO₂/H₂ jak i w takiej atmosferze. Te badania potwierdziły także obecność w mieszaninie reakcyjnej kwasu mrówkowego, pierwszego produktu uwodornienia CO₂. W zoptymalizowanych warunkach, pod ciśnieniem 6 MPa CO₂/H₂ = 1/1 otrzymano z dobrą wydajnością alkohole z nienasyconych substratów cyklicznych i liniowych.

Zbadano konwersję CO₂ do kwasu propionowego i aldehydu propionowego w obecności nanocząstek Co i Rh naniesionych na metaliczno-organiczny materiał typu MOF (ang. *Metal Organic Framework*), MIL-53(Al) [50]. Katalizator, otrzymano metodą solwotermalną pod działaniem mikrofal i użyto w dwuetapowej reakcji transformacji CO₂. Co/MIL-53(Al) katalizuje uwodornienie CO₂ do CO w temperaturze poniżej 340°C i pod ciśnieniem 1 atm. W tych warunkach Rh/MIL-

53(Al) katalizuje uwodornienie CO₂ do metanu i nie jest przydatny do wytworzenia gazu syntezowego. Gaz syntezowy otrzymany w reakcji z katalizatorem kobaltowym użyto do hydroformylacji etenu, wytwarzając aldehyd z selektywnością 77,2 – 79,5%.

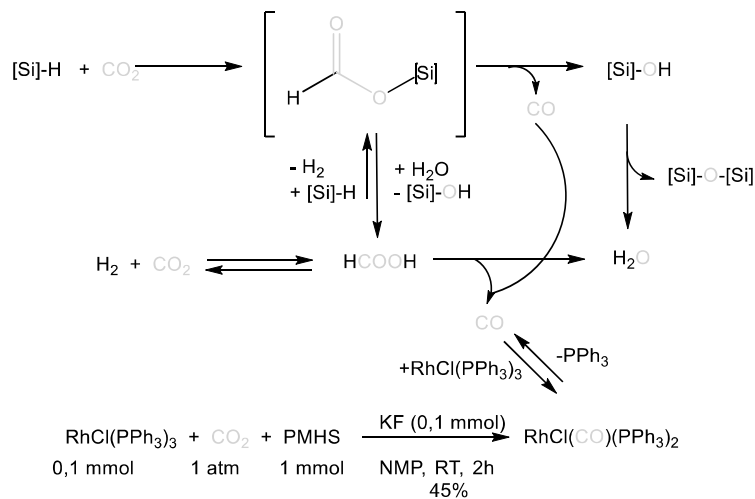
W układzie katalitycznym do hydroformylacji olefin z CO₂ wykorzystano katalizator rodowy [Rh(acac)(CO)₂] z różnymi ligandami fosforowymi i wodorosilan jako reduktor (polimetylowodorosilan) [51]. Układ ten następnie modyfikowano zmieniając ligand fosforowy. Z grupy testowanych ligandów L5 okazał się najlepszy (Schemat 16).



Schemat 16. Zastosowanie CO₂ w hydroformylacji olefin katalizowanej kompleksami rod
Scheme 16. Rhodium-catalyzed hydroformylation of olefins with CO₂

Rodzaj silanu także miał wpływ na przebieg reakcji i PMHS (ang. *poly(methylhydrosilane)*) był lepszy niż PhSiH₃, PhSiH₂ czy PhMe₂SiH. Reakcja biegła dobrze pod ciśnieniem H₂/CO₂ = 20/5 bar, znacznie niższym niż ciśnienie wymagane w reakcji z kompleksami Ru. W tych samych warunkach otrzymano aldehydy także z innych olefin, od propenu do 1-dekenu. Na podstawie badań metodami GC, ¹H i ¹³C NMR zaproponowano, że jako produkt pośredni tworzy się mrówczan sililowy, który podczas ogrzewania rozkłada się do silanolu z wydzielaniem CO (Schemat 17). Alternatywnie, ten związek może ulegać hydrolizie z utworzeniem HCOOH, który dalej rozkłada się do CO i H₂O. Co ciekawe, reakcja z H₂/CO pod ciśnieniem 2/20 doprowadziła do wytworzenia tylko < 3% aldehydów. Lepsze wyniki, 11-43% aldehydów, otrzymano w tej reakcji po dodaniu kwasu HCOOH lub innego kwasu Brønsteda. Wskazuje to na ważny udział zarówno CO jak i kwasu HCOOH w tej reakcji [51].

Formylacja halogenków arylowych z CO₂/H₂ jest inną, obok hydroformylacji, metodą pozyskania aldehydów [52]. Ta reakcja jest znana w wersji z CO lub jego substytutami (izocyjaniiny czy paraformaldehyd), które są donorami grupy karbonylowej. Liu przedstawił formylację bromków i jodków arylowych z katalizatorem RhI₃/PPh₃ w obecności bezwodnika octowego i Et₃N (trietyloamina).

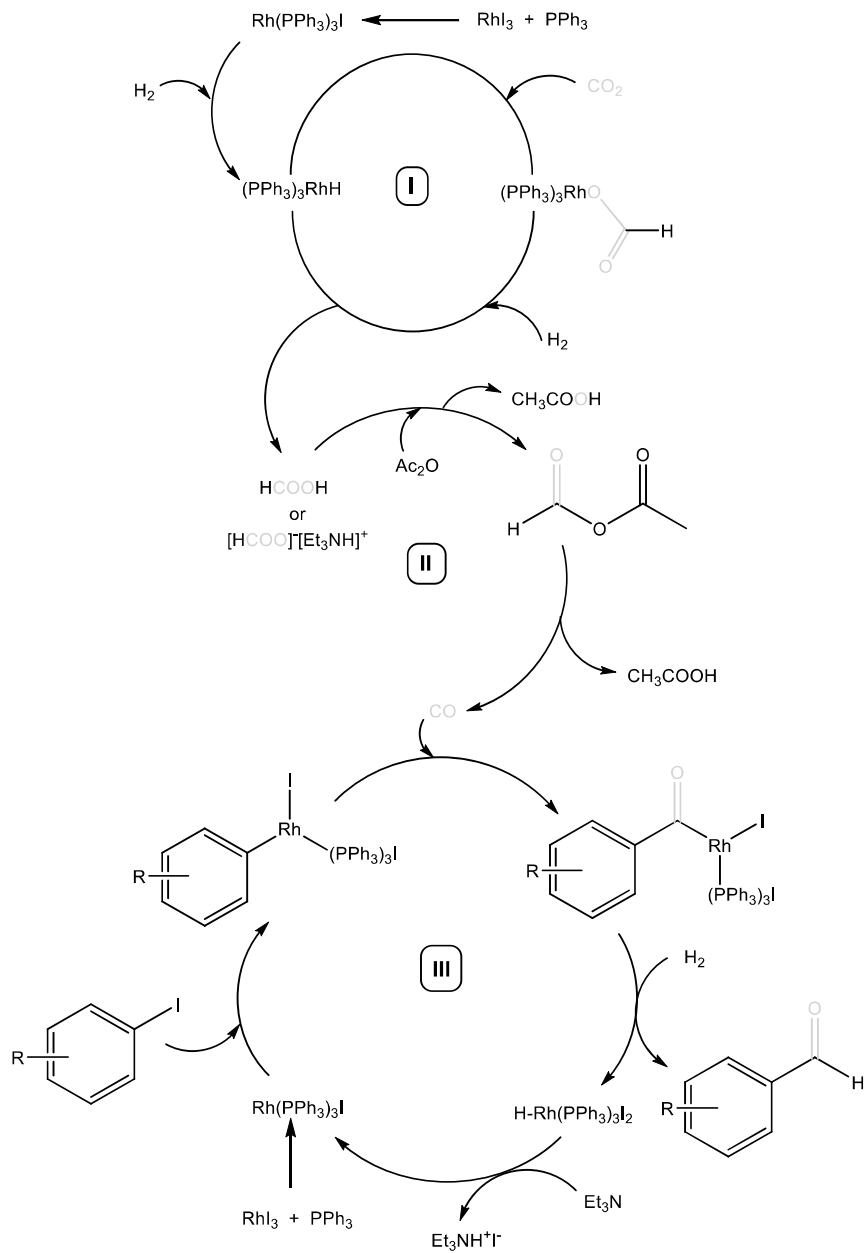


Schemat 17. Mechanizm reakcji hydroformylacji z udziałem CO₂ i hydrosilanu
 Scheme 17. Proposed mechanism for hydroformylation with CO₂ and hydrosilane

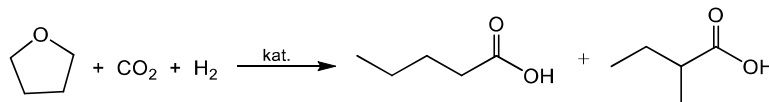
W przypadku bromobenzenu reakcja z użyciem samego katalizatora Rh nie była dość wydajna, ale wynik poprawiono wprowadzając dodatkowo Pd(dppp)Cl₂. Badania mechanizmu wykonane z udziałem znaczących izotopowo odczynników, pozwoliły określić trzy etapy tej reakcji obejmujące odpowiednio tworzenie HCOOH z CO₂ poprzez uwodornienie, uwolnienie CO pod wpływem bezwodnika octowego i końcową formylację halogenku aryłowego (Schemat 18).

Bezwodnik octowy pełni tutaj rolę akceptora tlenu. Udowodniono, że grupa CO w produkcie aldehydowym pochodzi od CO₂, natomiast HCOOH może dostarczać wodór na etapie redukcyjnej eliminacji produktu. Opracowana procedura została z powodzeniem zastosowana do funkcjonalizowanych jodków i bromków aryłowych, w tym także do związków heterocyklicznych [52].

Synteza kwasów karboksylowych z eterów, CO₂ i H₂ została przedstawiona przez Hana (Schemat 19) [53]. Należy zauważyć, że etery znacznie trudniej ulegają reakcji niż olefiny i alkohole. Najbardziej aktywnym katalizatorem w przypadku eterów okazał się IrI₄, natomiast RhI₃ czy RuI₃ nie katalizowały tej reakcji. Dobre wyniki uzyskano dla eterów z różnymi grupami alkilowymi, prostymi, rozgałęzionymi i cyklicznymi, przy czym obie grupy alkilowe w eterze ulegały transformacji do odpowiedniego kwasu.



Schemat 18. Mechanizm formylowania jodków arylowych katalizowany kompleksami rodzaju
 Scheme 18. Reaction mechanism for Rh-catalyzed formylation of aryl iodides



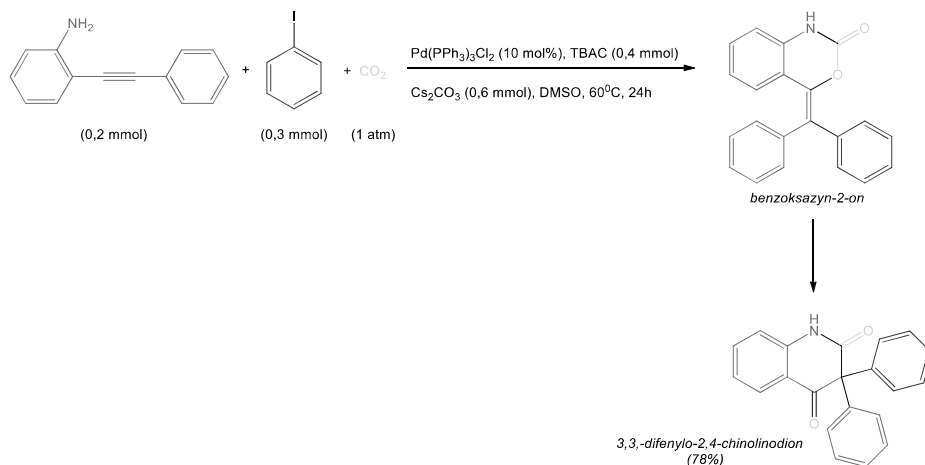
Schemat 19. Synteza kwasów karboksylowych z eterów i CO₂/H₂
Scheme 19. Synthesis of carboxylic acids from ethers and CO₂/H₂

Mechanizm reakcji obejmuje transformację eteru do olefiny, która następnie reaguje z jodkiem tworząc jodek alkilowy lub z AcOH tworząc octan. W dalszym etapie utworzone jodki reagują kolejno poprzez etap utleniającej addycji i insercji CO, który jest generowany w reakcji CO₂ + H₂. Następnie redukcyjna eliminacja przy udziale H₂O prowadzi do końcowego kwasu. Ta reakcja jest trochę podobna do karbonylacji metanolu do kwasu octowego (proces Cativa), jednak różni się zarówno substratem jak i produktem. Z drugiej strony w mieszaninie reakcyjnej zidentyfikowano [Ir(CO)₂I₄], związek analogiczny do jednej z form obecnych w cyklu katalitycznym karbonylacji metanolu [53].

3. REAKCJE SYNTEZY ZWIĄZKÓW KARBONYLOWYCH KATALIZOWANE KOMPLEKSAMI PALLADU

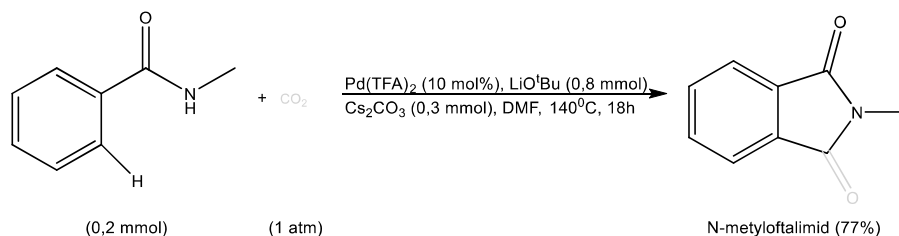
Przykładem skutecznej i zrównoważonej metody włączania cząsteczki CO₂ do związków heterocyklicznych jest wieloskładnikowa (MCRs = multicomponent reactions) reakcja otrzymywania 3,3-diarylo-2,4-chinolinodionów na drodze sprzęgania o-alkinyloliny, jodku arylowego i CO₂ w obecności katalizatora palladowego, Pd(PPh₃)₂Cl₂ (Schemat 20) [54]. Procedura ta obejmuje jednoczesne tworzenie czterech wiązań w jednym naczyniu reakcyjnym. Pierwotnie powstający benzoksazyn-2-on, zawierający czteropodstawiony fragment winylowy, ulega wewnątrzcząsteczkowemu przegrupowaniu do diarylo-2,4-chinolinodionu. Oznacza to, że cząsteczka CO₂ ulega rozszczepieniu na grupę karbonylową oraz atom tlenu, które tworzą odrębne wiązania w produkcie. Efektem końcowym jest obecność dwóch grup karbonylowych w związku. Reakcja ta przebiega z zadowalającymi wydajnościami (50-87%) już pod ciśnieniem 1 atm CO₂ dla większości podstawionych jodków arylowych, ale także dla pochodnych 2-(fenyloetynylo)aniliny.

W porównaniu do karbonylowania halogenków arylowych, czy też związków metaloorganicznych, bezpośrednia funkcjonalizacja wiązania C-H katalizowana związkami palladu jest zdecydowanie bardziej atrakcyjna i opłacalna. Znane są przykłady wykorzystania CO w reakcjach bezpośredniego karbonylowania nieaktywnych wiązań C-H w grupie arylovej [55,56].



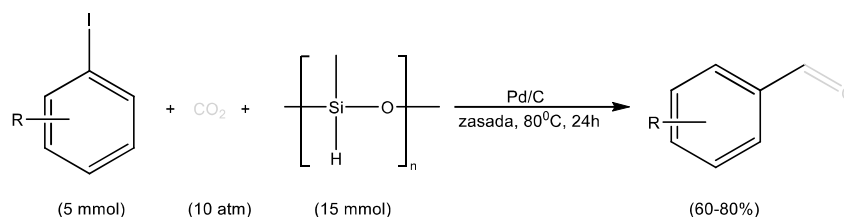
Schemat 20. Zastosowanie CO_2 w wieloskładnikowej reakcji syntezy 3,3-diarylo-2,4-chinolinodionów
 Scheme 20. Application of CO_2 in the multicomponent synthesis of 3,3-diaryl-2,4-quinolinediones

Jednak ze względu na wysoką toksyczność, ciężkie warunki reakcji (wysokie ciśnienia gazu, wydłużony czas reakcji, wysokie temperatury) oraz konieczną obecność akceptora atomu wodoru (lub utleniacza), zastąpienie cząsteczki CO bardziej przyjaznym CO_2 jest szczególnie pożądane. Istnieją tylko nieliczne przykłady efektywnego wykorzystania CO_2 w tych reakcjach. Jednym z nich jest synteza ftalimidów na drodze bezpośredniego sprzężenia pochodnych benzamidu pod ciśnieniem 1 atm CO_2 (Schemat 21) [8]. Jest to też kolejny przykład wykorzystania prostego układu katalitycznego – $\text{Pd}(\text{TFA})_2$ (ale także $\text{Pd}(\text{OAc})_2$) niewymagającego obecności dodatkowych ligandów fosfinowych bądź azotowych. Przeprowadzone badania kontrolne nie potwierdziły obecności CO generowanego *in situ* na drodze reakcji redoks. Wykorzystując spektrometrię mas udało się natomiast zidentyfikować palladacykl jako formę przejściową katalizatora. Grupa karbonylowa tworzy się w wyniku skoordynowania CO_2 do palladacyklu i dalszych przemian w obrębie powstałego kompleksu pośredniego, które prowadzą do finalnego produktu - pochodnej ftalimidu. Ta transformacja charakteryzuje się wysoką regio- i chemo-selektywnością, ekonomią atomów, dobrą tolerancją względem grup funkcyjnych oraz szerokim zakresem stosowanych substratów (wydajności ok. 60-90%).



Schemat 21. Zastosowanie CO₂ w syntezie ftalimidów
 Scheme 21. Application of CO₂ in synthesis of phthalimides

Badania nad reakcją redukcji CO₂ w obecności wodorosilanów wykazały, że konwersja tego gazu może zachodzić w łagodnych warunkach, co jest obiecujące w syntezie związków karbonylowych z wykorzystaniem CO₂. Przykładowo, przeprowadzono formylowanie jodków arylowych w obecności prostych układów katalitycznych z wykorzystaniem PMHS (poli(metylowodorosiloksan)) jako czynnika redukującego (Schemat 22) [9]. Aktywacja jodku arylowego przebiega na drodze katalitycznej z użyciem komercyjnie dostępnego katalizatora - Pd/C. 1,8-diazabicyklo(5.4.0)undek-7-en (DBU) wykorzystano jako aktywator cząsteczki CO₂ wspomagający tworzenie mrówczanu sililu, a także do neutralizowania tworzącego się kwasu HI. Reakcja ta wykazuje szeroki zakres tolerancji dla jodków arylowych zawierających różne grupy funkcyjne w pierścieniu arylowym, dając zadowalające wydajności produktów (60-80%). W porównaniu do tradycyjnej drogi syntezy aromatycznych aldehydów, tą metodę cechuje prostota, niski koszt procesu oraz przyjazne środowisko reagenty.

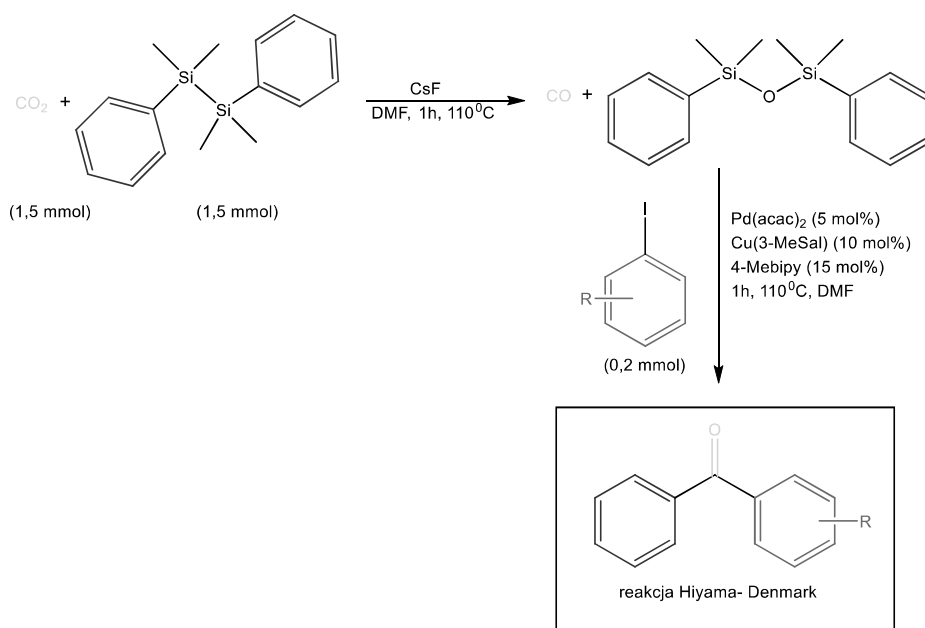


Schemat 22. Formylacja jodków arylowych w obecności CO₂ i PMHS
 Scheme 22. Formylation of aromatic iodides using CO₂ and PMHS

4. REDUKCJA CZĄSTECZKI DITLENKU WĘGLA Z UDZIAŁEM SILANÓW

Produktami ubocznymi powstającymi podczas redukcji CO₂ w obecności diarylosilanów są diarylodisiloksany, które mają duży potencjał jako substraty

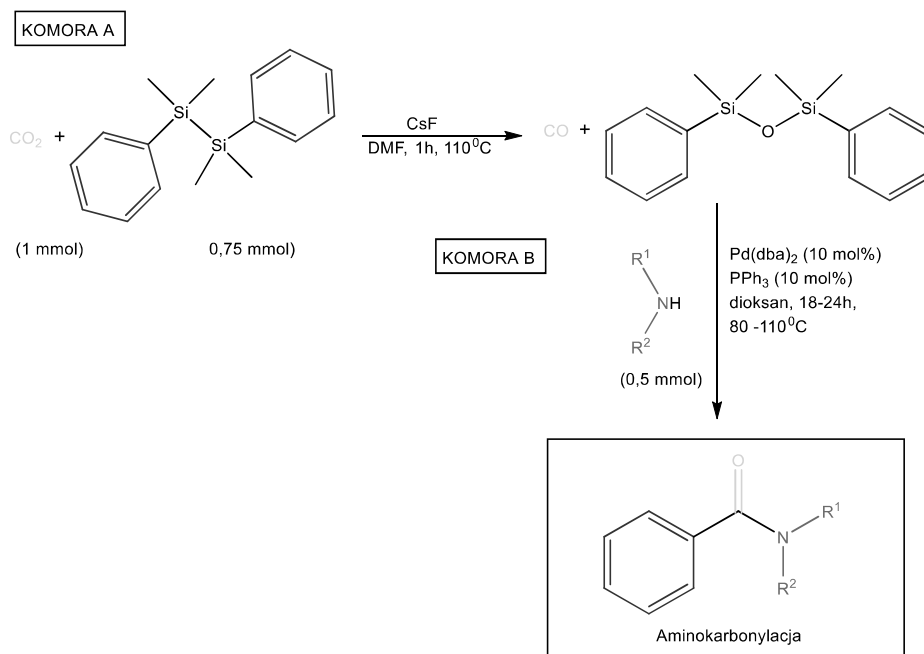
wykorzystywane w reakcjach sprzęgania wiązań C-C. Wynikiem szeroko prowadzonych badań w tym obszarze jest opracowanie dwuetapowej reakcji, obejmującej kolejno redukcję CO₂ i karbonylujące sprzęganie typu Hiyama-Denmark, prowadzącej do ketonów diarylowych (Schemat 23) [19]. W tym układzie silan nie służy jedynie jako akceptor atomu tlenu z cząsteczki ditlenku węgla. Atom tlenu wbudowuje się w wiązanie Si-Si, a powstające w ten sposób „odpady” silanowe uczestniczą jako substrat – donor grupy arylowej w syntezie ketonów diarylowych. Związki te mają potencjalne znaczenie w przemyśle farmaceutycznym oraz występują w wielu związkach pochodzenia naturalnego. Reakcja ta wykazuje zadowalający poziom tolerancji dla pochodnych jodków arylowych zawierających różne grupy funkcyjne w pierścieniu arylowym, a tym samym pozwala na uzyskanie wysokich (> 50%) wydajności produktów. Na drodze dwuetapowej syntezy otrzymano m.in. farmaceutyki Ketoprofen (62%) i Fenofibrat (52%), potwierdzając tym samym możliwość zastosowania metody w syntezie związków o dużym znaczeniu dla przemysłu.



Schemat 23. Dwuetapowa reakcja syntezy ketonów diarylowych
Scheme 23. Two-steps synthesis of diaryl ketones

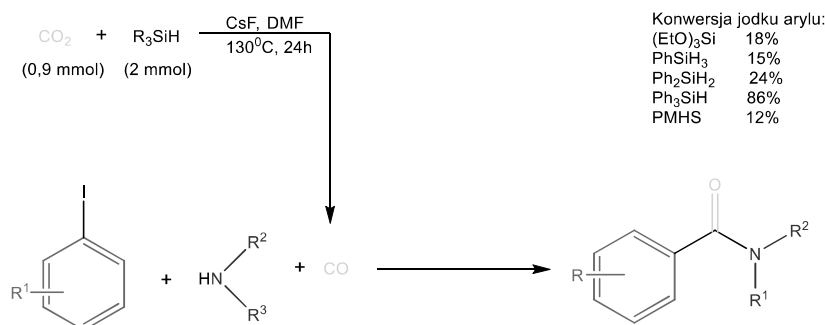
Dalsze badania prowadzone w zespole prof. T. Skrydstrupy wykazały wysoką przydatność dwukomorowego reaktora (COWare) do syntez z udziałem CO₂ (Schemat 24) [57, 58]. W jednej z komór zachodzi redukcja ditlenku węgla

w obecności diarylodisilanów, nie wymagająca zastosowania katalizatora. Jednocześnie przepływ fazy gazowej między komorami ułatwia wykorzystanie powstałego produktu w reakcji typu karbonylującego sprzęgania, która przebiega w drugiej komorze. Odseparowanie obu środowisk minimalizuje ryzyko pobocznych reakcji oraz spadku selektywności. Znacząco upraszcza to obróbkę produktów końcowych i umożliwia prowadzenia reakcji karbonylowania przy stechiometrycznych ilościach CO. Tworzący się tlenek węgla został wykorzystany w reakcji aminokarbonylacji. Skrydstrup otrzymał w ten sposób serię związków o potencjalnym zastosowaniu w przemyśle farmaceutycznym (Olaparyb, Tigan, Moclobemid) z wysokimi wydajnościami (77- 99%).



Schemat 24. Dwuetapowa reakcja syntezy amidów prowadzona w reaktorze COware
Scheme 24. Two-steps synthesis of aryl amides in COware reactor

Analogiczną procedurę syntezy amidów na drodze dwuetapowej reakcji zrealizowano z użyciem wodorosilanów jako aktywatorów cząsteczki CO₂ (Schemat 25) [59]. Przeprowadzone badania wykazały, że rodzaj wodorosilanu ma decydujące znaczenie dla przebiegu reakcji. Etap uwalniania cząsteczki CO z mrówczanu sililu silnie zależy od sfery koordynacyjnej krzemu i zachodzi zdecydowanie łatwiej dla podstawników arylowych niż w przypadku pochodnych alilowych lub dla polimerycznych wodorosilanów.

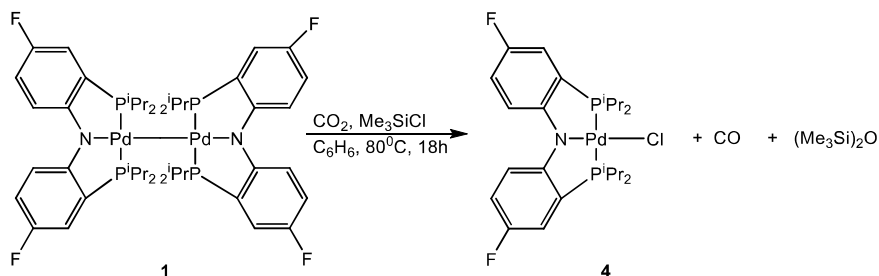


Schemat 25. Zastosowanie hydrosilanów w dwuetapowej reakcji aminokarbonylacji
 Scheme 25. Application of hydrosilanes in the two-stage reaction of aminocarbonylation

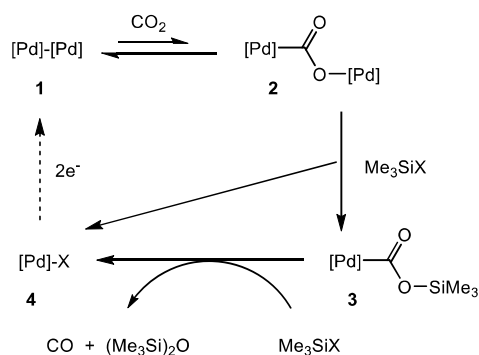
Dotychczasowe badania wykazały, że kompleksy bimetaliczne wykazują zdolność aktywowania małych cząsteczek [60-61]. Na tej podstawie Ozerov podjął prace nad redukcją CO₂ silanem w obecności dimeru palladu(I) z ligandami typu pincer (PNP), **1** [(PNP)Pd]₂ (Schemat 26) [62]. Insercja cząsteczki CO₂ w wiązanie Pd-Pd prowadzi do utworzenia pośredniego kompleksu **2**, z którego w wyniku szybko zachodzącej metatezy Pd-O/Si-X otrzymywane są kompleksy **3** i **4**. Proces dekarbonylacji związku **3** może zajść przed lub w trakcie reakcji z drugim ekwiwalentem silanu (Me₃SiOTf, Me₃SiCl). Następnie na drodze reakcji redoks odtworzony zostaje wyjściowy kompleks palladu [(PNP)Pd]₂. Efektywność procesu silnie zależy od rodzaju użytego silanu i zachodzi zdecydowanie lepiej dla Me₃SiOTf niż w przypadku Me₃SiCl. Obecność liganda kleszczowego oraz stosunkowo niskie powinowactwo palladu(I) do cząsteczki CO jako liganda upraszcza etap uwalniania wolnego CO z kompleksu przejściowego.

Ograniczona liczba przykładów wykorzystania CO₂ w syntezie organicznej wynika głównie z stabilności termodynamicznej oraz wysokiej bierności kinetycznej cząsteczki. Dlatego niektóre badania koncentrują się na wykorzystaniu CO₂ jako dodatku do układu reakcyjnego lub możliwości wykorzystania go jako środowiska reakcji [63-64]. Przykładowo wykazano, że w reakcji karbonylowania amin zachodzących w układach CO/[O]/[Pd] ([O]= O₂ lub powietrze), dodatek CO₂ (CO₂ w CO₂/CO =56 %) zwiększa wydajność procesu.

Jeszcze lepsze wyniki uzyskano w sytuacji, gdy reakcja ta biegła w środowisku ciekłego CO₂ (jako niepolarny aprotyczny rozpuszczalnik) (Schemat 27) [63]. Eksperymenty uzupełniające potwierdziły jednoznacznie, że cząsteczka CO₂ nie jest w tych układach donorem grupy karbonylowej. Tym samym całkowite wyeliminowanie CO jest niekorzystne. Być może CO₂ pełni w tych reakcjach rolę inhibitora ubocznej reakcji utleniania CO do CO₂, która może zachodzić w obecności katalizatora palladowego [64].



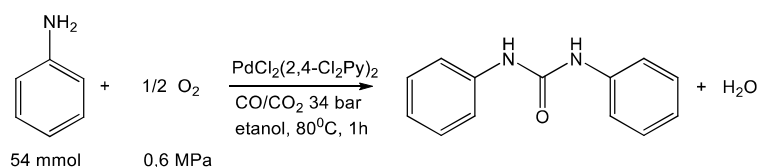
Proponowany mechanizm reakcji:



Schemat 26. Redukcja CO₂ katalizowana kompleksem [(PNP)Pd]₂

Scheme 26. Reduction of CO₂ catalyzed by [(PNP)Pd]₂ complex

Oryginalna procedura syntezy pochodnych mocznika katalizowana kompleksem K₂[PdL₄] prowadziła do wysokich wydajności produktu (90 %), jednak zachodziła w ekstremalnych warunkach, pod ciśnieniem ok. 200 bar, w temperaturze 100 °C w ciągu 24 h [63]. Wykorzystanie kompleksu PdCl₂(2,4-Cl₂Py)₂ oraz dodatku niewielkiej ilości sproszkowanego żelaza (2,7 mmol) oraz jodu (0,39 mmol) pozwoliło obniżyć ciśnienie CO/CO₂ do 34 bar oraz skrócić czas reakcji do 1h. Ponadto wykazano, że w reakcji tej uczestniczą nanocząstki palladu(0) jako jedna z aktywnych form katalizatora [64].



Schemat 27. Synteza 1,3-difenylo mocznika w układzie CO/CO₂/O₂

Scheme 27. Synthesis of 1,3-diphenylurea in mixture of CO/CO₂/O₂

Chen zsyntezował nanopłytki palladu o różnym stopniu zawartości amorficznych i krystalicznych form metalu zawierające także monodispersyjne kropki kwantowe CdS. Aktywność katalityczna tego materiału została przebadana w fotokatalitycznej redukcji CO₂ [65]. W toku prowadzonych badań zidentyfikowano trzy główne produkty reakcji: CO, CH₄ oraz H₂. Jednocześnie wykazano silną zależność zarówno wydajności produktów reakcji jak i jej selektywności od składu nanopłytek palladu(0). Przewaga krystalicznej formy palladu w nanopłytkach zwiększała selektywność reakcji, generując CO jako jedyny produkt redukcji. Odnotowano przy tym niewielkie wydajności tworzącego się CO. Jeżeli dominującą formą katalizatora była postać amorficzna, wówczas otrzymywano mieszaninę wszystkich trzech produktów, jednakże wydajność CO znacząco rosła. Tym samym amorficzna powierzchnia katalizatora ułatwia proces aktywacji CO₂. Badania nad mechanizmem reakcji wykazały, że wysoce krystaliczne kokatalizatory Pd ułatwiają proces przeniesienia ładunku z CdS do Pd, a tym samym inhibują wytwarzanie H₂ na powierzchni CdS.

UWAGI KOŃCOWE

W niniejszej pracy przedstawiono przykłady efektywnego wykorzystania ditlenku węgla jako donora grupy karbonylowej stosowanego w szerokim zakresie syntezy związków karbonylowych katalizowanych kompleksami metali przejściowych (Fe, Pd, Rh, Ru) oraz w procesach nie wymagających użycia katalizatorów (silany, hydrazyna, hydroborany). Procesy karbonylowania z udziałem CO₂ oferują nieoceniony zestaw narzędzi dla uzyskiwania dostępu do szerokiej gamy związków karbonylowych, zwykle za pomocą jednoetapowych reakcji. Niewątpliwą zaletą przedstawionych metod jest wyeliminowanie toksycznego tlenku węgla i zastąpienie go tańszym i łatwo dostępnym CO₂. Tym samym procedura syntezy w większości przykładów jest zdecydowanie prostsza i bardziej przyjazna środowisku. Przytoczone przykłady reakcji karbonylowania z udziałem CO₂ wykazały, że procesy te nie wymagają aż tak wysokich ciśnień gazu jak w tradycyjnych metodach.

Przedstawiono procesy funkcjonalizowania cząsteczki CO₂ na drodze reakcji z użyciem reduktorów, tj. silany, hydrazyna czy hydroborany. W toku prowadzonych badań wykazano, że jednym z produktów pośrednich jest jon mrówczanowy, który w dalszych etapach uwalnia wolną cząsteczkę CO.

Reakcje redukcji CO₂ katalizowane są zarówno przez komercyjnie dostępne związki metali (Pd(OAc)₂, [RhCl(CO)₂]₂) jak i bardziej złożone kompleksy zawierające w swojej strukturze rozbudowane ligandy (m.in. typu pincer). Tym samym opracowano nowe procedury dla znanych wcześniej reakcji hydroformylacji, uwodornienia czy aminokarbonylacji. Utylizacja CO₂ otworzyła także nowe drogi w syntezie różnych podstawionych heterocykli, często o wysokiej gospodarce atomowej, a otrzymywanych ze stosunkowo małych bloków budulcowych.

Można oczekiwać, że ta koncepcja znajdzie szersze zastosowanie w syntezie organicznej i przyczyni się do jej dalszego rozwoju. Wydaje się, że prace nad zwiększeniem zakresu i potencjału karbonylacji z udziałem CO₂ będą się nadal rozwijać.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] Q. Liu, L. Wu, R. Jackstell, M. Beller, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 5933.
- [2] L. Song, Y.-X. Jiang, Z. Zhang, Y.-Y. Gui, X.-Y. Zhou, D.-G. Yu, *Chem. Commun.*, 2020, **56**, 8355.
- [3] Ed. L. Kollár, *Modern Carbonylation Methods*, Wiley VCH, Weinheim, 2008.
- [4] A. Brennführer, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 4114.
- [5] L. Wu, X. Fang, Q. Liu, R. Jackstell, M. Beller, X.-F. Wu, *ACS Catal.*, 2014, **4**, 2977.
- [6] P. Gautam, B.M. Bhanage, *Catal. Sci. Technol.*, 2015, **5**, 4663.
- [7] B. Wang, S. Sun, J.-T. Yu, Y. Jiang, J. Cheng, *Org. Lett.*, 2017, **19**, 4319.
- [8] L. Song, G.-M. Cao, W.J. Zhou, J.-H. Ye, Z. Zhang, X.-Y. Tian, J. Li, D.-G. Yu, *Org. Chem. Front.*, 2018, **5**, 2086.
- [9] B. Yu, Y. Zhao, H. Zhang, J. Xu, L. Hao, X. Gao, Z. Liu, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 2330.
- [10] H. Takeda, C. Cometto, O. Ishitani, M. Robert, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 70.
- [11] X.X. Chang, T. Wang, J.L. Gong, *Energy Environ. Sci.*, 2016, **9**, 2177.
- [12] Y. Yamazaki, H. Takeda, O. Ishitani, *J. Photochem. Photobiol. C*, 2015, **25**, 106.
- [13] M.T. Jensen, M.H. Rønne, A.K. Ravn, R.W. Juhl, D.U. Nielsen, X.M. Hu, S.U. Pedersen, K. Daasbjerg, T. Skrydstrup, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 489.
- [14] B.D. Steffey, C.J. Curtis, D.L. DuBois, *Organomet.*, 1995, **14**, 4937.
- [15] D. Chen, Q. Yao, P. Cui, H. Liu, J. Xie, J. Yang, *ASC Appl. Energy Mater.*, 2018, **1**, 883.
- [16] F. Lv, N. Han, Y. Qiu, X. Liu, J. Lou, Y. Li, *Coord. Chem. Rev.*, 2020, **422**, 213435.
- [17] K. Motokura, R.A. Pramudita, Y. Manaka, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 2019, **62**, 255.
- [18] S.D. Friis, R.H. Taaning, A.T. Lindhardt, T. Skrydstrup, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **11**, 18114.
- [19] C. Lescot, D.U. Nielsen, I.S. Makarov, A.T. Lindhardt, K. Daasbjerg, T. Skrydstrup, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 6142.
- [20] Y.-Z. Liu, X.-N. Li, S.-g. He, *J. Phys. Chem. A*, 2020, **124**, 8414.
- [21] W. Yan, Q.Y. Kouk, J. Luo, Y. Liu, A. Borgna, *Catal. Commun.*, 2014, **46**, 208.
- [22] W. Yan, J. Luo, Q.-Y. Kouk, J. Zheng, Z. Zhong, Y. Liu, A. Borgna, *App. Catal. A General*, 2015, **508**, 61.
- [23] B. Yan, L. Wang, B. Wang, F. Alam, Z. Xiao, J. Li, T. Jiang, *App. Catal. A General*, 2019, **572**, 71.
- [24] W. Yan, S. Xi, Y. Du, M.K. Schreyer, Sz.X. Tan, Y. Liu, A. Borgna, *ChemCatChem*, 2018, **10**, 3078.
- [25] B. Yan, L. Wang, B. Wang, Q. Chen, Ch. Liu, J. Li, T. Jiang, *React. Chem. Eng.*, 2020, **5**, 2101.
- [26] S.S.P. Malaza, B.Ch.E. Makhubela, *J. CO₂ Util.*, 2020, **39**, 101149.
- [27] C. Ziebart, Ch. Federsel, P. Anbarasan, R. Jackstell, W. Baumann, A. Spannenberg, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 20701.
- [28] B. Lee, H.M. Stowe, K.H. Lee, N.H. Hur, S.-J. Hwang, E. Paek, G.S. Hwang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 24067.
- [29] Q. Kang, T. Wang, P. Li, L. Liu, K. Chang, M. Li, J. Ye, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 841.
- [30] T.K. Todorova, T.N. Huan, X. Wang, H. Agarwala, M. Fontecave, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 6893.
- [31] P. Yang, R. Wang, H. Tao, Y. Zhang, M.-M. Titirici, *App. Catal. B: Environmental*, 2021, **280**, 119454.

- [32] Y. Zhao, Z. Zhang, X. Qian, Y. Han, *Fuel*, 2015, **142**, 1.
- [33] Y. Zhao, X. Qian, X. Zhao, Z. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, **43**, 3062.
- [34] C.V. Picasso, D.A. Safin, I. Dovgaliuk, F. Devred, D. Debecker, H.-W. Li, J. Proost, Y. Filinchuk, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, **41**, 14377.
- [35] W. Zhu, J. Zhao, L. Wang, Y.-L. Teng, B.-X. Dong, *J. Solid State Chem.*, 2019, **277**, 828.
- [36] C. Fletcher, Y. Jiang, R. Amal, *Chem. Eng. Sci.*, 2015, **137**, 301.
- [37] M.R. Espinosa, D.J. Charboneau, A.G. de Oliveira, N. Hazari, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 301.
- [38] Q.-Q. Ma, T. Liu, S. Li, J. Zhang, X. Chen, H. Guan, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 14262.
- [39] L. Hao, H. Zhang, X. Luo, C. Wu, Y. Zhao, X. Liu, X. Gao, Y. Chen, Z. Liu, *J. CO₂ Util.*, 2017, **22**, 208.
- [40] Y. Zhao, T. Wang, Y. Wang, R. Hao, H. Wang, Y. Han, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2019, **77**, 291.
- [41] Y. Zhao, T. Wang, Y. Wang, R. Hao, W. Hui, *Chem. Eng. J.*, 2020, **380**, 122523.
- [42] Y. Zhao, Z. Zhang, X. Zhao, R. Hao, *Chem. Eng. J.*, 2016, **297**, 11.
- [43] L. Lombardo, H. Yang, K. Zhao, P.J. Dyson, A. Züttel, *ChemSusChem*, 2020, **13**, 2025.
- [44] K. Kadota, E. Sivaniah, S. Horike, *Chem. Commun.*, 2020, **56**, 5111.
- [45] K. Tominaga, Y. Sasaki, *Catal. Commun.*, 2000, **1**, 1.
- [46] T.G. Ostapowicz, M. Schmitz, M. Krystof, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem.*, 2013, **125**, 12341.
- [47] L. Wu, Q. Liu, I. Fleischer, R. Jackstell, M. Beller, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 3091.
- [48] Q. Liu, L. Wu, I. Fleischer, D. Selent, R. Franke, R. Jackstell, M. Beller, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 6888.
- [49] M. Ali, A. Gual, G. Ebeling, J. Dupont, *ChemCatChem*, 2014, **6**, 2224.
- [50] A.L. Tarasov, V.I. Isaeva, I.P. Beletskaya, L.M. Kustov, *Russ. J. Org. Chem.* 2016, **52**, 1728.
- [51] X. Ren, Z. Zheng, L. Zhang, Z. Wang, Ch. Xia, K. Ding, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 310.
- [52] Z. Liu, Z. Yang, B. Yu, X. Yu, H. Zhang, Y. Zhao, P. Yang, Z. Liu, *Org. Lett.*, 2018, **20**, 5130.
- [53] Y. Wang, Q. Qian, J. Zhang, B.B.A. Bediako, Z. Wang, H. Liu, B. Han, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 5395.
- [54] B. Wang, S. Sun, J.-T. Yu, Y. Jiang, J. Cheng, *Org. Lett.* 2017, **19**, 4319.
- [55] L. Zeng, H. Li, S. Tang, X. Gao, Y. Deng, G. Zhang, C.-W. Pao, J.-L. Chen, J.-F. Lee, A. Lei, *ACS Catal.* 2018, **8**, 5448.
- [56] F. Ji, J. Li, X. Li, W. Guo, W. Wu, H. Jiang, *J. Org. Chem.* 2018, **83**, 104.
- [57] Z. Lian, D.U. Nielsen, A.T. Lindhardt, K. Daasbjerg, T. Skrydstrup, *Nat. Commun.* 2016, **7**, 13782.
- [58] M. Flinker, S. Lopez, D.U. Nielsen, K. Daasbjerg, F. Jensen, T. Skrydstrup, *Synlett*, 2017, **28**, 2439.
- [59] X.-D. Lang, L.-N. He, *ChemSusChem.*, 2018, **11**, 2062.
- [60] R. Huacuja, D.J. Graham, C.M. Fafard, C.-H. Chen, B.M. Foxman, D.E. Herbert, G. Alliger, C.M. Thomas, O.V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 3820.
- [61] C.M. Fafard, D. Adhikari, B.M. Foxman, D.J. Mindiola, O.V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 10318.
- [62] Ch.M. Palit, D.J. Graham, Ch.-H. Chen, B. M. Foxman, O.V. Ozerov, *Chem. Commun.* 2014, **50**, 12840.
- [63] N.D. Ca', P. Bottarelli, A. Dibenedetto, M. Aresta, B. Gabriele, G. Salerno, M. Costa, *J. Catal.* 2011, **282**, 120.
- [64] D. Madej, A. Konopko, P. Piotrowski, A. Krogul- Sobczak, *Catalysis* 2020, **10**, 877.
- [65] Q. Chen, S. Wu, S. Zhong, B. Gao, W. Wang, W. Mo, H. Lin, X. Wei, S. Bai, J. Chen, *J. Mater. Chem.* 2020, **8**, 21208.

Praca wpłynęła do Redakcji 9 grudnia 2020 r.