

文章编号:1004-4736(2008)01-0001-06

# 过渡金属钌配合物催化氢化CO<sub>2</sub>生成甲酸的反应

尹传奇,冯权武,陈瑶

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,  
湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘要:催化氢化CO<sub>2</sub>生成甲酸是固定二氧化碳生成C1有机物的重要反应之一,其中过渡金属二价钌配合物催化氢化CO<sub>2</sub>生成甲酸的反应引起了人们的极大兴趣.对含手性胺配体、三甲基膦配体和Tp[tris(pyrazolyl)borate]配体的二价钌配合物催化氢化CO<sub>2</sub>生成甲酸的机理分别进行了讨论.

关键词:过渡金属二价钌配合物;Ru-H键;甲酸根配合物;催化氢化

中图分类号:O 626.11; TQ: 032.41 文献标识码:A

## 0 引言

二氧化碳的过度排放是造成地球温室效应加剧的主要因素,如何合理而充分地利用二氧化碳是保持地球生态环境的重要课题.在固定二氧化碳的研究中,二氧化碳氢化还原生成甲酸是非常引人关注的反应之一,它为大规模利用丰富的二氧化碳作原料合成C1有机化合物开辟了新途径,其反应式如(1)<sup>[1~5]</sup>.



自由能计算表明:气态CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>反应生成液态HCOOH,其变化值 $\Delta G_{298}^\circ = 133 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .若以水为溶剂,则反应式(1)的自由能变化值 $\Delta G_{298}^\circ = -4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .甲酸在水溶液中的电离或与碱生成复盐均有利于二氧化碳的氢化还原.1976年,Inoue Y等首先利用过渡金属钌配合物催化氢化二氧化碳实现了这一反应,但甲酸的转化率非常低<sup>[6~7]</sup>.到2004年,已对Rh、Ru、Pa、Ni、Ir等金属配合物催化氢化二氧化碳生成甲酸的反应进行了研究,在甲酸的转化率、特别是在反应机理研究等方面均取得了较大的进展<sup>[8]</sup>.

反应机理的研究对催化反应具有重大意义,它为催化反应中催化剂的选择、反应体系的优化等提供了理论依据.近二十年来,利用过渡金属Ru配合物催化氢化二氧化碳生成甲酸的研究更

为活跃,作者在此领域也做了大量工作,首次发现了催化反应中的“醇效应”和“水效应”的实验数据.下面详细介绍过渡金属钌配合物催化氢化二氧化碳生成甲酸的反应.

## 1 钌配合物催化氢化二氧化碳生成甲酸的反应

表1所示为1981~2007年钌配合物催化氢化二氧化碳生成甲酸的反应.从表1中可以看出,催化反应所用的溶剂涉及有机溶剂、水以及超临界二氧化碳(scCO<sub>2</sub>).其中, Jessop P G等采用RuCl(OAc)(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>为催化剂在超临界二氧化碳(scCO<sub>2</sub>)中获得的甲酸初始转化率(TON)达到31 667; Noyori R等利用RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>在乙醇溶液中获得甲酸转化率为7 400; Hamlin J E等利用水溶性催化剂[RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>得到甲酸的转化率为400.催化体系中碱的加入是必须的.所加入的碱必须与反应体系的溶剂互溶,如在非水溶剂中,三乙胺(Et<sub>3</sub>N)的加入是较好的选择,而在水溶液体系中,可以选择NaHCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和KOH等.在碱性溶液中,没有观察到生成的甲酸分解情况,这是因为甲酸与碱生成盐的缘故.在水溶性体系中,  $[\text{HCOOH}]/[\text{NEt}_3] < 1$ ,而在scCO<sub>2</sub>体系中,  $[\text{HCOOH}]/[\text{NEt}_3] = 1.6 \sim 1.8$ .

表1 Ru(II)体系催化氢化CO<sub>2</sub>生成甲酸比较

Table 1 A comparison of Ru(II)-catalytic systems for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to formic acid

催化剂	溶剂	添加剂	压力 P/MP (H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> )	温度 θ/℃	时间 t/h	TON <sup>a</sup>	Ref.
Ru <sub>2</sub> (CO) <sub>5</sub> (dppm) <sub>2</sub>	Acetone	NEt <sub>3</sub>	3.8/3.8	RT	1	207	[9]
Ru <sub>2</sub> (CO) <sub>5</sub> (dppm) <sub>2</sub>	Acetone	NEt <sub>3</sub>	3.8/3.8	RT	21	2 160	[9]

收稿日期:2007-10-24

基金项目:湖北省自然科学基金(No. 2006ABA282)、湖北省教育厅基金(No. D200615005)资助项目

作者简介:尹传奇(1966-),男,鄂州市人,副教授,硕士,研究方向:过渡金属配合物的催化反应研究.

催化剂	溶剂	添加剂	压力 $P/\text{MP}$ ( $\text{H}_2/\text{CO}_2$ )	温度 $\theta/^\circ\text{C}$	时间 $t/\text{h}$	TON*	Ref.
$\text{RuCl}_3, \text{PPh}_3$	$\text{EtOH}$	$\text{NEt}_3, \text{H}_2\text{O}$	6.0/6.0	60	5	200	[10]
$\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{NEt}_3, \text{H}_2\text{O}$	2.5/2.5	RT	20	87	[6]
$\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	2.5/2.5	100	4	169	[11]
$\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$	$\text{scCO}_2$	$\text{NEt}_3, \text{H}_2\text{O}$	8.5/12.0	50	1	1 400	[12]
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$	$\text{scCO}_2$	$\text{NEt}_3, \text{H}_2\text{O}$	8.5/14.0	50	47	7 400	[13]
$\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_4$	$\text{scCO}_2$	$\text{NEt}_3, \text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$	7.0/12.0	50	0.3	31 667	[14]
$\text{TpRuH}(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})$	$\text{THF}$	$\text{NEt}_3, \text{H}_2\text{O}$	2.5/2.5	100	16	760	[15]
$[\text{TpRu}(\text{Cl}_2\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{O}_3\text{SCF}_3]_2$	$\text{EtOH}$	$\text{NEt}_3$	3.0/3.0	150	8	5 000	[16]
$[(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2)_2\text{Ru}(\text{dppm})]\text{BF}_4$	$\text{THF}$	None	4.0/4.0	80	16	8	[17]
$[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2]_n$	$\text{H}_2\text{O}, i\text{-PrOH}$	$\text{NEt}_3$	8.1/2.7	80	0.3	400	[18]
$\text{K}[\text{RuCl}(\text{EDTA} \text{ II})]$	$\text{H}_2\text{O}$	None	3.0/1.7	40	0.5	na	[19]
$[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaHCO}_3$	6.0/3.5	80	0.03	320	[20]
$[\text{RuCl}(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{DHphen})]\text{Cl}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KOH}$	3.0/3.0	120	24	15 400	[21]
$\text{CpRu}(\text{CO})(\mu\text{-dppm})\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{NEt}_3$	3.0/3.0	120	45	43	[22]
$[\text{TpRu}(\text{PPh}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{BF}_4$	$\text{MeOH}$	$\text{NEt}_3$	3.0/3.0	100	16	642	[23]

\* TON=mol of formic acid / mol of catalyst.

## 2 钌配合物催化氢化二氧化碳生成甲酸的机理

### 2.1 配体含胺手臂的钌配合物

Lau C P 等研究了配体上含胺手臂的钌配合物 1 ( $n=2$  or 3) (见图 1) 在不加碱的情况下催化氢化二氧化碳的反应, 甲酸的转化率很低 (TON=8)<sup>[17]</sup>. 原位高压核磁共振跟踪催化过程发现, 配合物 1 已经完全转化为配合物 2, 但没有发现甲酸根配合物的生成. 独立实验却发现  $\text{CO}_2$  的类似物  $\text{CS}_2$  可以插入配合物 2 中的  $\text{Ru}-\text{H}$  键生成甲酸根配合物的生成. 独立实验却发现  $\text{CO}_2$  的类似物  $\text{CS}_2$  可以插入配合物 2 中的  $\text{Ru}-\text{H}$  键生成甲酸根配合物, 进而生成甲酸和配合物 1, 完成如图 1 所示的催化循环.  $\text{CO}_2$  插入  $\text{Ru}-\text{H}$  键是决定反应速度的关键步骤, 质子化的胺基与配合物 2 中的单氢配体由于存在分子内氢键而稳定, 胺基质子化氢通过与  $\text{CO}_2$  中的氧原子形成氢键, 影响  $\text{CO}_2$  插入  $\text{Ru}-\text{H}$  键生成甲酸根配合物.

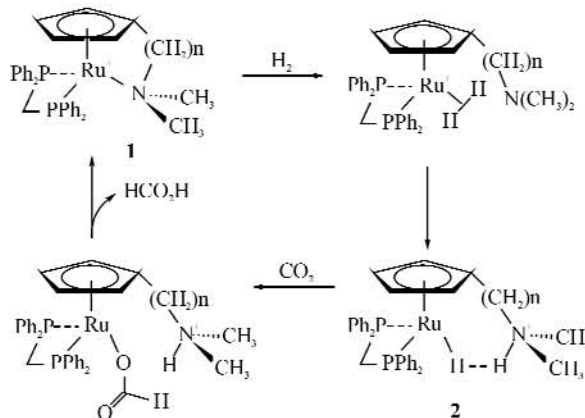


图 1 涉及手臂胺质子化的  $\text{CO}_2$  催化氢化机理

Fig. 1 A proposed mechanism for  $\text{CO}_2$  hydrogenation involving a protonated tether

Matsubara T 对图 1 中质子化胺基影响  $\text{CO}_2$  插入反应的两种可能途径进行了密度泛函理论计算<sup>[24,25]</sup>. 在图 2 的 route B 中,  $\text{CO}_2$  取代一个膦配体后插入到  $\text{M}-\text{H}$  键形成甲酸根配合物. 而在 route A 中,  $\text{CO}_2$  不需要首先配位上去; 由于氢质子与  $\text{CO}_2$  中的氧原子形成氢键, 增加了  $\text{CO}_2$  中碳原子的亲电性, 降低了过渡态的能垒, 因此  $\text{CO}_2$  经过 route A 插入  $\text{M}-\text{H}$  键更为有利.

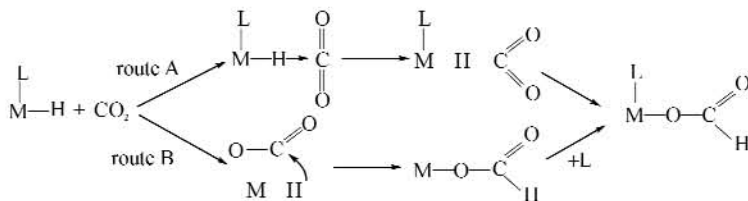


图 2  $\text{CO}_2$  插入金属单氢键的两种可能途径

Fig. 2 Two alternative pathways for  $\text{CO}_2$  insertion into a metal-hydride bond

### 2.2 含三甲基膦配体的钌配合物

Noyori R 等报道了配合物  $\text{RuXY}(\text{PMe}_3)_4$  ( $\text{X}, \text{Y} = \text{H}, \text{Cl}, \text{or OAc}$ ) 在催化氢化  $\text{scCO}_2$  时具有很高的活性<sup>[12,13,26~30]</sup>, 但不清楚为什么采用

$\text{scCO}_2$  比几种普通有机溶剂时该反应的速度更快. 为了解决这一问题, Jessop P G 等利用  $\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{PMe}_3)_4$  对  $\text{CO}_2$  氢化在液态  $\text{NEt}_3$  和  $\text{scCO}_2$  条件下进行了动力学研究, 结果表明  $\text{CO}_2$  氢化对



### 2.3 含 Tp 配体的钌配合物

Yin C Q 和 Lau C P 报道了  $\text{TpRuH}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)$  在水和醇存在下催化氢化  $\text{CO}_2$  的反应<sup>[15,33,34]</sup>. 原位高压核磁共振研究  $\text{TpRuH}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)$  催化氢化  $\text{CO}_2$  的反应时,首次发现了催化反应中“水效应”的实验数据. 在干燥的 THF 溶液中, $\text{CO}_2$  插入 Ru—H 键生成甲酸根配合物的速度非常缓慢,但在  $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$  溶液中,插入反应达 10 分钟即可完成,生成两个甲酸根配合物  $\text{TpRu}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)(\eta^1\text{-O}_2\text{CH})$  ( $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{TpRu}(\text{H}_2\text{O})(\text{PPh}_3)(\eta^1\text{-O}_2\text{CH})$ ),前者由于存在分子间氢键而稳定,后者由水分子取代前者的  $\text{PPh}_3$  配体转化而来,并存在分子内氢键. B. L. YP

理论计算得出水的存在显著降低了  $\text{CO}_2$  插入 Ru—H 键的能垒. 催化反应机理如图 6 所示,相对于循环 A,循环 B 是主要的催化循环. 循环 B 和图 4 中的(3)类似.

原位高压核磁共振研究  $\text{TpRuH}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)$  在不同醇中催化氢化  $\text{CO}_2$  的反应时发现,对于非酸性醇(甲醇、乙醇、异丙醇和叔丁醇),醇分子的空间位阻越大,甲酸的转化率越低,而在酸性醇  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  中催化剂具有更高的活性. 催化机理类似于图 6. 在酸性醇  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  中,催化循环的中间体是  $\text{TpRuII}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OII})(\text{PPh}_3)$ ,其中  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  配体的强酸性使得接近的  $\text{CO}_2$  更容易从 Ru—H 夺取负氢离子.

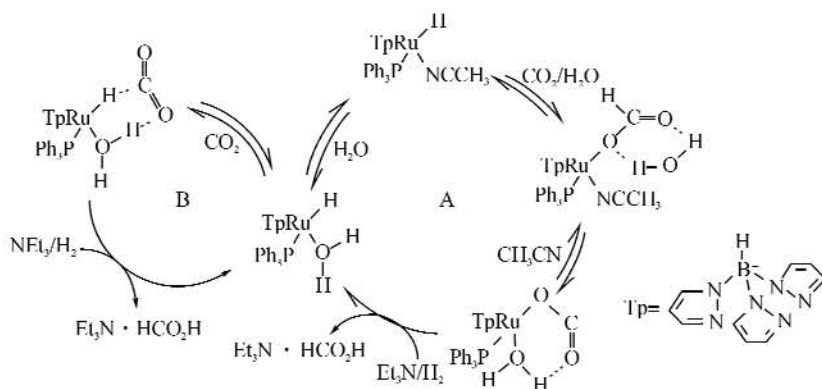


图 6 水存在下,  $\text{TpRuH}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)$  催化氢化  $\text{CO}_2$  生成甲酸的机理

Fig. 6 The mechanism of  $\text{CO}_2$  hydrogenation to formic acid by  $\text{TpRuH}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)$  in the presence of water

Yin C Q 还研究了其它含 Tp 配体的钌配合物  $[\text{TpRu}(\text{PPh}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{BF}_4$  催化氢化  $\text{CO}_2$  生成甲酸的反应中的醇效应<sup>[23]</sup>. 在甲醇溶液中,  $[\text{TpRu}(\text{PPh}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{BF}_4$  在三乙胺和  $\text{H}_2$  作用下转化为  $\text{TpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{II}$ .  $\text{CO}_2$  插入 Ru—II 键生成甲酸根配合物  $\text{TpRu}(\text{PPh}_3)_2(\eta^1\text{-OCHO}) \cdot \text{HOCH}_3$ , 其中的甲酸根配体与醇分子间形成分子间氢键. 该甲酸根配合物随即转化为另一个甲酸根配合物  $\text{TpRu}(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{OH})(\eta^1\text{-OCHO})$  并与之达成平衡, 后者由于存在分子内氢键而稳定. 考虑到

这两个甲酸根配合物在催化反应中的稳定性, 它们不在主要的催化循环内. Yin 提出了配合物  $[\text{TpRu}(\text{PPh}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{BF}_4$  在几种醇溶液中催化氢化二氧化碳生成甲酸的催化循环机理, 催化循环的关键中间体可能是  $\text{TpRu}(\text{PPh}_3)(\text{ROH})\text{H}$  (见图 7). 与图 6 中循环 B 类似, 该中间体能同时转移负氢及醇配体中的氢质子到接近的二氧化碳分子上生成甲酸, 并吸收  $\text{H}_2$  生成过渡态  $\text{TpRu}(\text{PPh}_3)(\text{OR})(\text{H}_2)$ . 该过渡态经过  $\sigma$ -复分解反应重新生成  $\text{TpRu}(\text{PPh}_3)(\text{ROH})\text{H}$  完成催化循环.

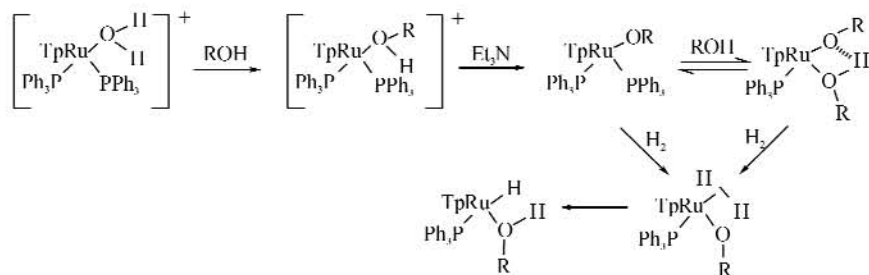


图 7 醇溶液中,  $[\text{TpRu}(\text{H}_2\text{O})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  催化氢化  $\text{CO}_2$  时中间体  $\text{TpRuH}(\text{HOR})(\text{PPh}_3)$  的形成

Fig. 7 The formation of intermediate  $\text{TpRuH}(\text{HOR})(\text{PPh}_3)$  in  $\text{CO}_2$  hydrogenation by  $[\text{TpRu}(\text{H}_2\text{O})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  in the presence of alcohol

### 3 结 语

在 Ru(II) 配合物催化氢化 CO<sub>2</sub> 生成甲酸的反应中,碱的加入有利于甲酸的稳定. 溶剂对催化反应有非常大的影响. 在一些催化循环中 CO<sub>2</sub> 插入 Ru—H 键生成甲酸根配合物是反应的关键步骤,但在质子性溶剂中,CO<sub>2</sub> 可以不插入 Ru—H 键而直接从催化中间体夺取一个氢质子和一个负氢离子生成甲酸. 在 scCO<sub>2</sub> 体系中,催化反应速度对 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 均为一级反应,醇对反应的影响还有待进一步探讨.

#### 参考文献:

- [1] Behr A. Carbon dioxide activation by metal complexes [M]. Weinheim, VCH, 1988.
- [2] Aresta M, Schloss J V. Enzymatic and model carboxylation and reduction reactions for carbon dioxide utilization [M]. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publish, 1990.
- [3] Jessop P J, Ikariya T, Noyori R. Homogeneous hydrogenation of carbon dioxide [J]. Chem Rev, 1995, 95(2):259-272.
- [4] Leither W. Carbon dioxide as a raw material: the synthesis of formic acid and its derivatives from CO<sub>2</sub> [J]. Angew Chem, Int Ed Engl, 1995, 34(20): 2207-2221.
- [5] Leither, W. The coordination chemistry of carbon dioxide and its relevance for catalysis: a critical survey [J]. Coord Chem Rev, 1996, 153:257-284.
- [6] Inoue Y, Izumida H, Sasaki S. Catalytic fixation of carbon dioxide to formic acid by transition-metal complexes under mild conditions [J]. Chem Lett, 1976, (8):863-864.
- [7] Sasaki S, Inoue Y, Hashimoto H. Reaction of carbon dioxide with butadiene catalyzed by palladium complexes. Synthesis of 2-ethylidenhept-5-en-4-olide [J]. J Chem Soc, Chem Commun, 1976, (15):605-606.
- [8] Jessop P G, Joó F, Tai C C. Recent advances in the homogeneous hydrogenation of carbon dioxide [J]. Coord Chem Rev, 2004, 248(21-24):2425-2442.
- [9] Gao Y, Kuncheria J K, Yap G, et al. The interconversion of formic acid and hydrogen/carbon dioxide using a binuclear ruthenium complex catalyst [J]. J Chem Soc, Dalton Trans, 2000, (18):3212-3217.
- [10] Zhang J Z, Li Z, Wang H. Homogeneous catalytic synthesis of formic acid (salts) by hydrogenation of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub> in the presence of ruthenium species [J]. J Mol Catal A: Chem, 1996, 112(1):9-14.
- [11] Yamaji T. Formic acid [P]. Japan Kokai Tokkyo Koho Pat:56-140,948, 1981-11-04.
- [12] Jessop P G, Ikariya T, Noyori R. Homogeneous catalytic hydrogenation of supercritical carbon dioxide [J]. Nature, 1994, 368(6468):231-233.
- [13] Jessop P G, Hsiao Y, Ikariya T. Homogeneous catalysis in supercritical fluids: hydrogenation of supercritical carbon dioxide to formic acid, alkyl formates, and formamides [J]. J Am Chem Soc, 1996, 118(2):344-355.
- [14] Munshi P, Main A D, Linehan J, et al. Hydrogenation of carbon dioxide catalyzed by ruthenium trimethylphosphine complexes: the accelerating effect of certain alcohols and amines [J]. J Am Chem Soc, 2002, 124(27):7963-7971.
- [15] Yin C Q, Xu Z, Lau C P. Promoting effect of water in ruthenium-catalyzed hydrogenation of carbon dioxide to formic acid [J]. Organometallics, 2001, 20(6):1216-1222.
- [16] Lau C P, Chen Y Z. Hydrogenation of carbon dioxide to formic acid using a 6,6'-dichloro-2,2'-bipyridine complex of ruthenium, cis-[Ru(6,6'-Cl<sub>2</sub>bpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [J]. J Mol Catal A: Chem, 1995, 101(1):33-36.
- [17] Chu H S, Lau C P, Wong K Y. Intramolecular N-H...H-Ru proton-hydride interaction in ruthenium complexes with [2-(dimethylamino)ethyl]cyclopentadienyl and [3-(dimethylamino)propyl]cyclopentadienyl ligands. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to formic acid via the N-H...H-Ru hydrogen-bonded complexes [J]. Organometallics, 1998, 17(13): 2768-2777.
- [18] Drury D J, Hamlin J E. Formate salts of nitrogenous bases [P]. European Patent Appl, 0,095,321, 1983-11-30.
- [19] Khan M M T, Halligudi S B, Shukla S. Reduction of carbon dioxide by molecular hydrogen to formic acid and formaldehyde and their decomposition to carbon monoxide and water [J]. J Mol Catal, 1989, 57(1):47-60.
- [20] Elek J, Nádasdi L, Papp G. Homogeneous hydrogenation of carbon dioxide and bicarbonate in aqueous solution catalyzed by water-soluble ruthenium(II) phosphine complexes [J]. Appl Catal A: Gen, 2003, 255(1):59-67.
- [21] Himeda Y, Onozawa-Komatsuzaki N, Sugihara H. Half-sandwich complexes with 4,7-dihydroxy-1,10-phenanthroline: water-soluble, highly efficient catalysts for hydrogenation of bicarbonate



- attributable to the generation of an oxyanion on the catalyst ligand [J]. *Organometallics*, 2004, 23(7): 1480-1483.
- [22] Man M L, Zhou Z, Lau C P. Synthesis, characterization and reactivity of heterobimetallic complexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Ru}(\text{CO})(\mu\text{-dppm})\text{M}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ;  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ). Interconversion of hydrogen/carbon dioxide and formic acid by these complexes [J]. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 2003, (19):3727-3735.
- [23] 尹传奇, 冯权武, 李早英. 钌配合物催化氢化  $\text{CO}_2$  生成甲酸反应中的醇促进效应 [J]. *化学学报*, 2007, 65(8):722-726.
- [24] Matsubara T. Promotion effect of the protonated amine arm of a ruthenium complex on hydrido migration to  $\text{CO}_2$ : A density functional study [J]. *Organometallics*, 2001, 20(1):19-24.
- [25] Matsubara T, Hirao K. Density functional study on the hydrido migration to  $\text{CO}_2$  and  $\text{CS}_2$  of the  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+)\text{MH}(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{PH}_2)$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{and Os}$ ) complexes promoted by the protonated amine arm. Which path does the reaction take, abstraction or insertion? [J]. *Organometallics*, 2001, 20(26):5759-5768.
- [26] Ikariya T, Jessop P G, Noyori R. Production of formic acid [P]. ERATO, Japan Tokkai Pat:7-173 098, 1995-07-11.
- [27] Jessop P G, Hsiao Y, Noyori R. Catalytic production of dimethylformamide from supercritical carbon dioxide [J]. *J Am Chem Soc*, 1994, 116 (19):8851-8852.
- [28] Jessop P G, Ikariya T, Noyori R. Homogenous catalysis in supercritical fluids [J]. *Science*, 1995, 269(5227):1065-1069.
- [29] Jessop P G, Hsiao Y, Noyori R. Methyl formate synthesis by hydrogenation of supercritical carbon dioxide in the presence of methanol [J]. *J Chem Soc Chem Commun*, 1995, (6):707-708.
- [30] Ikariya T, Jessop P G, Noyori R. Production of formic acid and formates [P]. Research Development Corporation of Japan, Eur. Patent Appl: 0652202 A1, 1995-05-10.
- [31] Thomas C A, Bonilla R J, Jessop P G. Hydrogenation of carbon dioxide catalyzed by ruthenium trimethylphosphine complexes - effect of gas pressure and additives on rate in the liquid phase [J]. *Can J Chem*, 2001, 79(5-6):719-724.
- [32] Musashi Y, Sakaki S. Theoretical study of ruthenium-catalyzed hydrogenation of carbon dioxide into formic acid. Reaction mechanism involving a new type of  $\sigma$ -bond metathesis [J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(16):3867-3877.
- [33] Ng S M, Yin C Q, Lau C P. Ruthenium-catalyzed hydrogenation of carbon dioxide to formic acid in alcohols [J]. *Eur J Inorg Chem*, 2004, (9):1788-1789.
- [34] 尹传奇, 陈 瑶, 李早英. 单氢钌配合物与水及 2, 2, 2-三氟乙醇的作用机理 [J]. *化学学报*, 2007, 65 (20):2320-2324.

## Hydrogenation of $\text{CO}_2$ to formic acid catalyzed by transition metal $\text{Ru}(\text{II})$ complexes

YIN Chuan-qi, FENG Quan-wu, CHEN Yao

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology;  
Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Hubei Key Lab of  
Novel Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Catalytic hydrogenation of  $\text{CO}_2$  to formic acid is one of the reactions of  $\text{CO}_2$  fixation to form C1 organic compounds. Among these reactions,  $\text{CO}_2$  hydrogenation to formic acid catalyzed by transition metal  $\text{Ru}(\text{II})$  complexes remains an area of interest. The catalytic mechanisms involved  $\text{Ru}(\text{II})$  complexes containing pendant amine ligand, trimethyl phosphine ligand and Tp [tris(pyrazolyl)borate] ligand are discussed, respectively.

**Key words:** transition metal  $\text{Ru}(\text{II})$  complexes; Ru-II bond; formate complexes; catalytic hydrogenation

本文编辑:陈晓苹