

УДК 547.281+547.42+547.729+547.841+665.9

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ МЕТИЛФОРМИАТА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ФОСФИНОВЫХ ЛИГАНДОВ И ВОДЫ

© 2019 г. Д. Н. Горбунов<sup>1, \*</sup>, В. А. Семернина<sup>1</sup>, М. В. Теренина<sup>1</sup>, Ю. С. Кардашева<sup>1</sup>,  
А. Л. Максимов<sup>1, 2</sup>, Э. А. Караханов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

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

\*E-mail: suskab\_91@mail.ru

Поступила в редакцию 02.11.2018 г.

После доработки 01.12.2018 г.

Принята к публикации 10.12.2018 г.

Изучены закономерности каталитического разложения метилформиата на газообразные компоненты в присутствии комплексов переходных металлов, фосфиновых лигандов и воды. Показано, что на монометаллических и биметаллических Rh/Ru-катализаторах метилформиат может быть превращен в газовые смеси с высоким содержанием водорода. Такие смеси пригодны для использования в реакциях гидроформилирования, гидроаминаметилирования и гидроформилирования–ацетализации, что позволяет рассматривать метилформиат как альтернативный источник синтез-газа в оксо-процессах.

**Ключевые слова:** метилформиат, синтез-газ, гидроформилирование.

DOI: 10.1134/S0028242119030079

В настоящее время внимание исследователей привлекает использование для проведения различных процессов с участием монооксида углерода альтернативных источников синтез-газа, таких как метилформиат (МФ), формальдегид и муравьиная кислота [1–3]. Известно, что каталитическое разложение метилформиата в присутствии воды (одна из разновидностей реакции водяного сдвига) приводит к образованию смеси газов, основными компонентами которой являются монооксид углерода и водород. Доступность и относительно низкая стоимость МФ делают перспективным более широкое привлечение его в качестве сырья для нефтехимии. Использование МФ для проведения реакций гидроформилирования, а также тандемных реакций гидроформилирования–ацетализации и гидроаминаметилирования основано на возможности образования из него монооксида углерода, а при определенных условиях – смеси оксида углерода, диоксида углерода и водорода (рис. 1).

В настоящей работе проведено исследование состава газовой смеси, образующейся при разложении МФ в зависимости от условий проведения процесса – состава катализатора, присутствия лигандов и количества воды в реакционной смеси.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

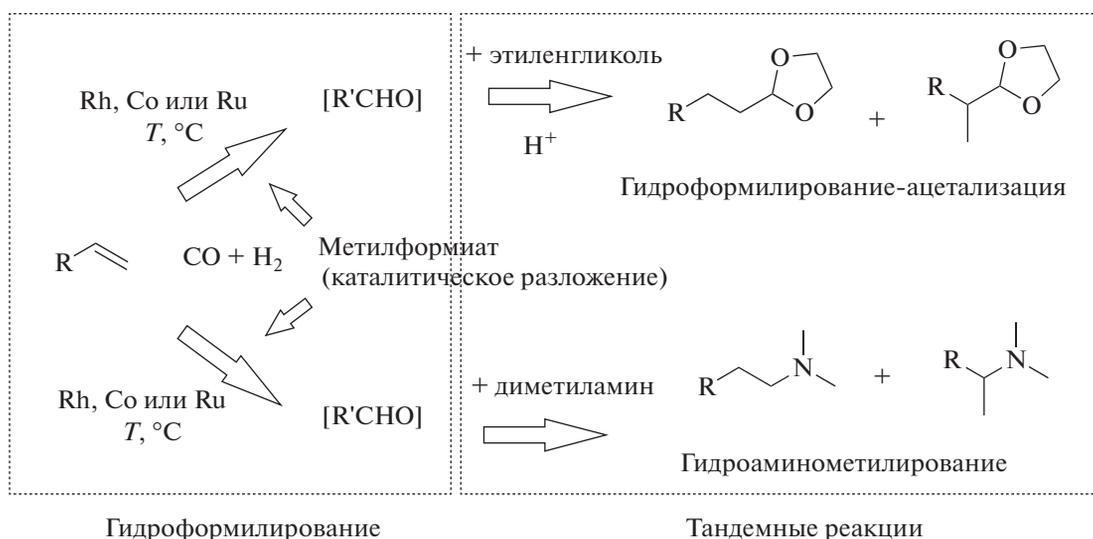
Метилформиат, фосфиновые лиганды P(Cy)<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>, P(OPh)<sub>3</sub>, Xantphos, и TPPTS, а также амины HNEt<sub>2</sub> и NEt<sub>3</sub> (“Sigma-Aldrich”) были использованы без предварительной подготовки. Подготовка растворителей выполнена по стандартным методикам. Синтез использованных комплексов переходных металлов выполнен согласно описанным в литературе методикам: Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> [4], Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, [5], Rh(cod)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> [6], Co(acac)<sub>3</sub> [7].

Анализ методом газо-жидкостной хроматографии проводили на хроматографе “HP-6990” с ДИП, капиллярной колонкой длиной 50 м, заполненной фазой SE-30 при программировании температуры, газ-носитель – гелий.

ИК-спектры комплексов снимали на ИК-Фурье спектрометре марки “Nicolet IR200” в диапазоне 300–4000 см<sup>-1</sup>. Образцы таблетировали в бромиде калия (2%).

Анализ методом газовой хроматографии проводили на хроматографе “Chrom-5” с катарометром, набивной колонкой длиной 3 м, заполненной фазой PORAPAK-Q при температуре 25°C, газ-носитель – аргон.

**Общая методика разложения метилформиата.** Разложение проводили в стальном автоклаве ем-

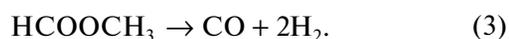
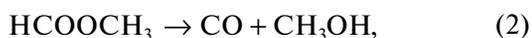
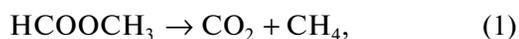


**Рис. 1.** Гидроформилирование и тандемные реакции на основе гидроформилирования с использованием метилформиата в качестве альтернативного источника синтез-газа.

костью 7 мл в интервале температур 130–200°C. В автоклав загружали 2.0 мл МФ (32 ммоль) и соответствующее количество металлокомплекса (железа, марганца, никеля, кобальта, рутения, родия и палладия) (0.0156–0.025 ммоль), донорного лиганда (PPh<sub>3</sub>, PCy<sub>3</sub>, HNEt<sub>2</sub>, Xanthos, TPPTS) (0.16–0.4 ммоль), воды (1.6–2.8 ммоль). Затем автоклав закрывали и нагревали до требуемой температуры. Реакцию вели при постоянном перемешивании в течение заданного времени (2 ч). Затем автоклав охлаждали до комнатной температуры и проводили определение состава образующейся газовой смеси методом газовой хроматографии. Процедуру отбора газов проводили с использованием обратного водного затвора. Жидкую фазу анализировали с использованием внутреннего стандарта (этанол).

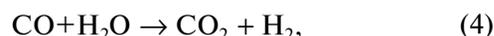
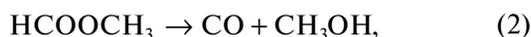
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что при термическом разложении МФ (100–200°C) могут протекать следующие процессы [8–10]:



Термодинамически наиболее выгодно разложение по пути (1), однако этот вариант наименее интересен для проведения других реакций. Самый изученный процесс – распад до монооксида углерода и метилового спирта, т.е. путь (2), декарбонилирование, протекающее в присутствии катализаторов на основе соединений переходных металлов [11–15]. Каталитическое разложение

МФ в присутствии воды (одна из разновидностей реакции водяного сдвига), приводит к образованию смеси газов, основными компонентами которой являются монооксид углерода и водород (3). Наличие в реакционной системе воды делает возможным протекание следующих ступеней разложения эфира [16]:



Первая ступень представляет собой декарбонилирование метилформиата и может катализироваться как комплексами металлов, так и основаниями (например, аминами). Генерирование водорода в системе возможно за счет реакции водяного сдвига, катализируемого, в частности, рутениевыми комплексами с донорными фосфиновыми лигандами. Наличие водорода необходимо для осуществления вышеуказанных реакций, в связи с этим, исследование разложения МФ в различных условиях, в том числе и в присутствии реагентов и катализаторов, которые предполагается использовать в гидроформилировании (прежде всего фосфорных лигандов и комплексов металлов), представляется актуальным.

В работе проведено варьирование компонентов каталитической системы и их соотношений, при этом оценивалась конверсия метилформиата, давление, создаваемое в реакторе, и содержание водорода в образующейся газовой смеси.

Установлено, что доля водорода в смесях колеблется от 45 до 90% в зависимости от природы ме-

**Таблица 1.** Разложение метилформиата в присутствии комплексов и солей переходных металлов без добавления лигандов при различных соотношениях метилформиат/вода

№	Катализатор	[НСООН]/[H <sub>2</sub> O]	Давление при T <sub>комн</sub> , МПа	Конверсия МФ, %	Содержание H <sub>2</sub> , %
1	Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	2.28	1.0	8	81
2	Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	11	3.0	21	54
3	Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	20	1.0	8	46
4	Rh(acac)(CO) <sub>2</sub>	11	<0.5	12	46
5*	Co(acac) <sub>3</sub>	2.85	<0.5	2	90
6	Co(acac) <sub>3</sub>	2.85	<0.5	2	90

Условия эксперимента: метилформиат 2.0 мл (0.032 моль), Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> (0.016 ммоль), Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> (0.004 ммоль), Co(acac)<sub>3</sub> (0.06 ммоль), 180°C, 2 ч; \*T = 200°C.

таблицы и от количества добавленной воды (табл. 1). Так, для рутениевых комплексов доля водорода возрастает с 15 до 54% при небольшом избытке воды и приближается к 81% при высоких содержаниях воды. Уменьшение количества воды, напротив, влечет за собой уменьшение содержания водорода до 46% (строки 1–3 табл. 1). Активность комплексов родия и кобальта существенно ниже в разложении, однако и в этом случае образуются значительные количества водорода. Для комплексов кобальта при высоком содержании воды эта величина достигает даже 90% (строки 5, 6).

Полученные данные свидетельствуют о том, что в процесс образования водорода вовлекается не только монооксид углерода, но и образующийся метанол. Следует отметить, что сама реакция образования метанола в результате пароводяной конверсии в относительно мягких условиях известна уже давно. Согласно [17] реакция



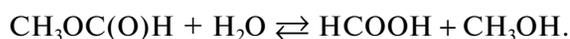
характеризуется отрицательным изменением свободной энергии (–30 кДж/моль) в отличие от обычного дегидрирования метанола. Данную реакцию катализируют как родиевые, так и рутениевые комплексы, причем скорости образования водорода при температуре выше 150°C достаточно велики. При высоких температурах также возможно протекание дегидрирования метанола, но в отсутствие лигандов оно, как правило, протекает с относительно невысокой скоростью [18]. Следует также отметить, что указанные реакции все же не могут объяснить содержание водорода более 66% в смеси, последнее требует связывания одним молем водорода одного моля диоксида углерода.

Нами также была изучена кинетика превращения МФ при различных температурах. Как следует из данных, представленных на рис. 2, разложение протекает с большой скоростью, как в отсутствие воды, так и в присутствии небольших количеств воды. В этом случае максимальное дав-

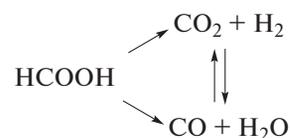
ление достигается уже за 60–70 мин. Причем увеличение количества катализатора ведет к увеличению общего выхода газообразных продуктов, но скорость нарастания давления несколько снижается. Возможно, это связано с наличием нескольких маршрутов разложения МФ с ростом количества катализатора. Увеличение температуры со 180 до 200°C ведет к резкому росту как скорости реакции, так и конечного давления в системе – оно оказывается почти на четверть выше.

Добавление воды снижает общую величину скорости, нарастание давления происходит медленнее при отношении МФ/вода = 11, чем при отношении МФ/вода = 20. Если в последнем случае кинетическая кривая напоминает по форме кривые, полученные при отсутствии воды, то во втором, скорее речь идет о почти прямолинейной зависимости давления от времени, то есть свидетельствует о нулевом порядке реакции.

По-видимому, в этом случае с ростом количества воды возможно изменение общего маршрута разложения МФ. Первой стадией становится уже не декарбонилирование, а гидролиз МФ до метанола и муравьиной кислоты:



Последняя разлагается до водорода и диоксида углерода на рутениевых катализаторах, и до воды и монооксида углерода под действием температуры. Таким образом, реакция водяного сдвига во многом протекает через дегидрирование муравьиной кислоты.



Кроме того, она может непосредственно катализироваться без образования муравьиной кислоты комплексами рутения. Возможны и другие схемы процесса, предполагающие формирование

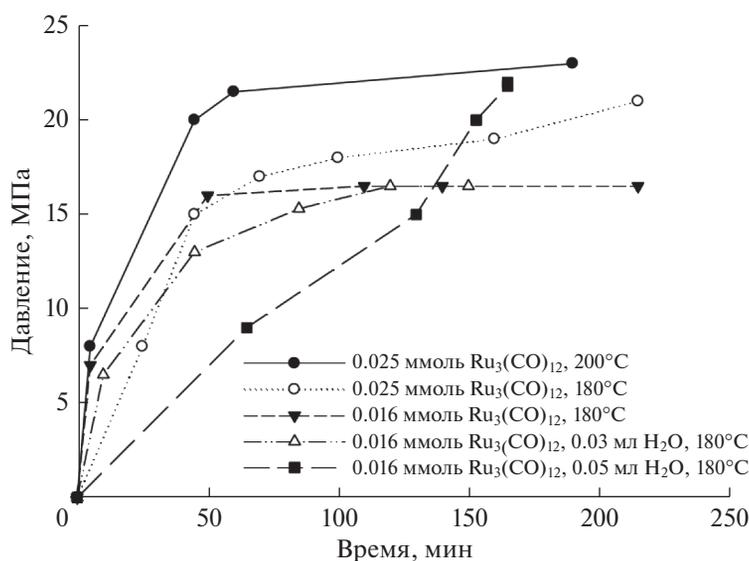


Рис. 2. Зависимость давления газовой смеси от времени при разложении метилформиата в различных условиях (0.032 моль метилформиата).

Ru–H-соединений и отщепление протона от воды. Следует отметить, что согласно литературным данным в реакции по нескольким маршрутам могут участвовать как моноядерные, так и полиядерные комплексы рутения, что существенно осложняет механизм процесса [19–21].

Также нами было изучено влияние ряда параметров на катализируемое кобальтом разложение МФ (табл. 2).

С ростом концентрации катализатора растет конверсия МФ и несколько сокращается доля водорода, хотя последняя оказывается существенно выше, чем характерная по простой стехиометрии доля в 66%. Это свидетельствует о процессах связывания углерода в негазообразные соединения, содержащие несколько атомов кислорода на один атом углерода. Уменьшение количества воды ведет к росту доли водорода, а одновременное

уменьшение количества катализатора — к снижению конверсии и снижению доли водорода.

Следует отметить, что с увеличением времени проведения реакции доля водорода в конечной смеси несколько сокращалась, что свидетельствует с одной стороны о его реакции с образованием негазообразных продуктов, а с другой — о росте выделения монооксида и диоксида углерода, не сопровождаемом реакцией водяного сдвига из-за существенного уменьшения имеющейся концентрации воды в системе. Указанная закономерность наблюдается при различных концентрациях катализатора (табл. 3), причем она значительно более ярко выражена при увеличении концентрации катализатора.

Можно предположить, что уменьшение доли водорода связано с образованием большей доли карбонильных комплексов кобальта в системе со временем. Действительно, при использовании

Таблица 2. Разложение метилформиата в присутствии ацетилацетоната кобальта

[НСООСН <sub>3</sub> ]/[H <sub>2</sub> O]	[НСООСН <sub>3</sub> ]/[металл]	Конверсия МФ, %	Содержание H <sub>2</sub> , %
2.85	2280	1	90
2.85	1140	2	90
2.85	760	5	89
2.85	570	10	85
2.85	450	11	70
3.8	450	10	90
5.7	450	10	90
3.8	760	4	65

Условия экспериментов: метилформиат 2.0 мл (0.032 моль), 200°C, 2 ч.

**Таблица 3.** Разложение метилформиата в присутствии ацетилацетоната кобальта

[НСООСН <sub>3</sub> ]/ [Н <sub>2</sub> O]	[НСООСН <sub>3</sub> ]/ [металл]	Время, ч	Содержание Н <sub>2</sub> , %
2.85	1140	2	90
2.85	1140	3	80
2.85	760	2	89
2.85	760	4	71
2.85	760	6	61

Условия экспериментов: метилформиат 2.0 мл (0.032 моль), 200°C.

нитрата кобальта в качестве источника металла, в системе образуется 45% водорода, а при использовании карбонила кобальта при росте конверсии метилформиата в газовой смеси содержится 20% водорода.

Модификацию предложенных каталитических систем разложения МФ производили добавлением ряда лигандов. Выбор лигандов определялся различной донорной способностью указанных систем и различной степенью стерических затруднений. Данные по разложению МФ в отсутствие дополнительных добавок воды с использованием комплексов родия и рутения приведены в табл. 4.

Следует отметить, что добавление лигандов незначительно влияет на количество образующегося водорода. Кроме того, конверсия МФ оказывается небольшой за одним исключением: высокую активность проявил комплекс родия с высокодонорным фосфином — трициклогексилфосфином при значительном избытке указанного фосфина. При этом для указанного комплекса максимальная доля водорода — 35%. Учитывая отсутствие воды, речь в данном случае, скорее всего, может идти о дегидрировании метанола до формальдегида, причем данный процесс, по-видимому, протекает в значительной степени. Как минимум 30% от всего ме-

танола подвергается дегидрированию с последующим декарбонилированием образующегося формальдегида. Эти данные подтверждаются имеющейся в литературе информацией по дегидрированию метанола под действием родиевых комплексов при нагревании.

С уменьшением отношения МФ/вода (табл. 5) наблюдается существенный рост давления конечной газовой смеси, причем при уменьшении такого отношения от 11 до 5.5 происходит резкий скачок давления в системе и, соответственно, многократный рост конверсии МФ.

Следует отметить, что с ростом количества воды также резко растет количество водорода в газовой смеси. Если при отношении равном 5.5 оно соответствует равновесному для разложения МФ и образованию смеси диоксида углерода и водорода, то при отношении близком к единице, в системе имеется уже 86% водорода. Анализ жидкой фазы на метиловый спирт показывает, что общему его количеству должно соответствовать почти в два раза большее конечное давление в системе. Это подтверждает выдвинутое нами предположение о том, что в процессе реакции часть образующегося диоксида углерода связывается в негазообразные соединения, растворимые в воде и (или) метаноле. При этом указанному процессу способствует увеличение количества воды. Как следствие, наблюдается резкое увеличение количества водорода в системе вплоть до 86%, а доля монооксида углерода оказывается не столь велика.

Данные по влиянию избытка лиганда на процесс разложения МФ приведены в табл. 6. Рост отношения лиганд/металл от 10 до 20 ведет к некоторому снижению активности, в особенности при увеличении доли воды в системе. Одновременно наблюдается существенное снижение доли водорода. Если при проведении реакции при отношении лиганд/металл, равном 10, доля водорода составляла 75%, то при проведении реакции с количеством лиганда, увеличенным в два раза — только 55%. По-видимому, при большом избытке

**Таблица 4.** Разложение метилформиата с добавлением лигандов в безводной среде

№	Катализатор	Лиганд	[L]/[металл]	Давление при T <sub>комн</sub> , МПа	Конверсия МФ, %	Содержание Н <sub>2</sub> , %
1	Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	PCy <sub>3</sub>	10.00	<0.5	3	<1
2	Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	PPh <sub>3</sub>	10.00	<0.5	0.3	2
3	Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	HNEt <sub>2</sub>	10.00	<0.5	1	12
4	Rh(acac)(CO) <sub>2</sub>	PCy <sub>3</sub>	40.00	10.0	70	35
5	Rh(acac)(CO) <sub>2</sub>	PPh <sub>3</sub>	40.00	<0.5	1	24
6	Rh(acac)(CO) <sub>2</sub>	HNEt <sub>2</sub>	40.00	<0.5	1	<5

Условия экспериментов: метилформиат 2.0 мл (0.032 моль), Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> (0.016 ммоль), Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> (0.004 ммоль), лиганд 0.16 ммоль, 180°C, 2 ч.

**Таблица 5.** Разложение метилформиата в присутствии комплексов рутения с трифенилфосфином в зависимости от соотношения метилформиат/вода

[HCOOCH <sub>3</sub> ]/[H <sub>2</sub> O]	Давление при $T_{\text{комн}}$ , МПа	Конверсия МФ, %	Содержание H <sub>2</sub> , %
11.00	–	4	47
5.50	2.0	18	50
2.75	4.0	28	75
1.00	7.0	48	86

Условия экспериментов: метилформиат 2.0 мл (0.032 моль), Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> (0.016 ммоль), PPh<sub>3</sub> (0.16 ммоль), 180°C, 2 ч.

**Таблица 6.** Разложение метилформиата в присутствии комплексов рутения с трифенилфосфином в зависимости от соотношения лиганд/металл

[L]/[металл]	[HCOOCH <sub>3</sub> ]/[H <sub>2</sub> O]	Давление при $T_{\text{комн}}$ , МПа	Конверсия МФ, %	Содержание H <sub>2</sub> , %
10.00	11.00	<0.5	4	47
20.00	11.00	<0.5	4	34
10.00	2.75	4.0	28	75
20.00	2.75	3.0	21	55

Условия экспериментов: метилформиат 2.0 мл (0.032 моль), Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> (0.016 ммоль), 180°C, 2 ч.

фосфина подавляются как реакция водного сдвига, так и реакция дегидрирования метанола. Как следствие, давление и конверсия МФ падают не очень резко, а доля водорода, даже при большом количестве воды, не столь велика. В этом случае часть газа приходится на монооксид, а не диоксид углерода.

Интересные данные были получены при исследовании зависимости конверсии и содержания водорода в системе в зависимости от природы используемого лиганда (табл. 7).

Следует отметить, что высокую активность проявили комплексы с фосфорсодержащими лигандами. Комплексы с аминами продемонстрировали существенно меньшую активность в разложении МФ. Следует также указать на сравни-

тельно высокую активность бидентантного лиганда типа XANTPHOS, который позволяет получать сравнительно высокие конверсии МФ при значительном содержании водорода в смеси.

Данные по использованию родиевых комплексов в реакции разложения МФ в присутствии добавок воды приведены в табл. 8.

Особый интерес для дальнейших исследований представляло изучение разложения МФ в смешанной системе, содержащей как комплекс родия, так и комплекс рутения (табл. 9). Прежде всего, следует отметить тот факт, что система, содержащая оба металла и трициклогексилфосфин, оказывается существенно активнее, чем аналогичные монометаллические катализаторы. Наблюдается синергетический эффект, когда кон-

**Таблица 7.** Разложение метилформиата в присутствии различных комплексов рутения

Лиганд	[L]/[металл]	[HCOOCH <sub>3</sub> ]/[H <sub>2</sub> O]	Конверсия МФ, %	Содержание H <sub>2</sub> , %
PPh <sub>3</sub>	10.00	2.75	28	75
PPh <sub>3</sub>	10.00	11.00	4	47
PCy <sub>3</sub>	10.00	2.75	30	70
PCy <sub>3</sub>	10.00	11.00	25	38
P(OPh) <sub>3</sub>	10.00	2.75	40	87
XANTPHOS	2.00	2.75	32	77
HNEt <sub>2</sub>	10.00	11.00	4	62
NEt <sub>3</sub>	10.00	11.00	7	26

Условия экспериментов: метилформиат 2.0 мл (0.032 моль), Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> (0.016 ммоль), 180°C, 2 ч.

**Таблица 8.** Разложение метилформиата, катализируемое комплексами родия в присутствии воды

№	Лиганд	[L]/[металл]	[НСООСН <sub>3</sub> ]/[Н <sub>2</sub> О]	Давление при T <sub>комн</sub> , МПа	Конверсия МФ, %	Содержание Н <sub>2</sub> , %
1*	РСu <sub>3</sub>	40.00	11.00	2.5	19	50
2*	РPh <sub>3</sub>	40.00	11.00	<0.5	5	45
3*	NEt <sub>3</sub>	40.00	11.00	2.0	17	44
4*	РPh <sub>3</sub> HNEt <sub>2</sub> (P/N = 3)	40.00	2.75	3.5	24	76

Условия экспериментов: метилформиат 2.0 мл (0.032 моль); \*Rh(асас)(СО)<sub>2</sub> (0.004 ммоль); \*\*[RhL<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (0.01 ммоль), 180°С, 2 ч.

**Таблица 9.** Разложение метилформиата в присутствии биметаллической каталитической системы Ru<sub>3</sub>(СО)<sub>12</sub> – Rh(асас)(СО)<sub>2</sub>

Лиганд	[НСООСН <sub>3</sub> ]/[Н <sub>2</sub> О]	Давление при T <sub>комн</sub> , МПа	Конверсия МФ, %	Содержание Н <sub>2</sub> , %
РСu <sub>3</sub>	11.00	5.0	35	13
РPh <sub>3</sub>	11.00	<0.5	1	20
ТРPТС	5.50	2.0	17	75
ТРPТС	2.75	4.0	28	92
Р(ОPh) <sub>3</sub>	2.75	4.5	32	85
РPh <sub>3</sub> + HNEt <sub>2</sub>	2.75	4.8	34	75

Условия экспериментов: метилформиат 2.0 мл (0.032 моль), Ru<sub>3</sub>(СО)<sub>12</sub> (0.016 ммоль), Rh(асас)(СО)<sub>2</sub> (0.004 ммоль), РPh<sub>3</sub> (0.16 ммоль), Р(ОPh)<sub>3</sub> (0.16 ммоль), HNEt<sub>2</sub> (0.48 ммоль), ТРPТС (0.2 ммоль), 180°С, 2 ч.

версия МФ возрастает до 38% против 19% для чисто родиевой системы и 30% для рутениевой. При этом наблюдается низкое содержание водорода в смеси – лишь 13% (около 50% в аналогичных условиях для монометаллических систем). Последнее означает, что в системе значительно количество монооксида углерода, что благоприятно для проведения реакции гидроформилирования.

При использовании водорастворимого лиганда – сульфированного трифенилфосфина – наблюдаются сравнительно высокие конверсии МФ при значительном количестве водорода в системе. В этом случае из-за высокой растворимости лиганда в воде комплексы родия и рутения практически полностью находятся в водной фазе, что ведет к резкому росту скоростей реакции с участием воды и связывания диоксида углерода в водной среде. При отношении МФ/вода равном 2.75 количество образующегося водорода превышает в газовой смеси 90%, в то время как для фосфиновых комплексов при указанном соотношении оно не превышает 75%; при отношении 5.5 доля водорода составляет 75%, а для трифенилфосфиновой рутениевой системы – 50%.

Данные по разложению МФ в смешанной системе в присутствии трифенилфосфинового лиганда представлены в табл. 10. Как и в случае ру-

тениевых систем, рост доли воды ведет к росту доли водорода в газообразных продуктах реакции и росту конверсии МФ.

Важно также отметить, что рост количества лиганда не ведет, в отличие от рутениевой системы, к падению селективности по водороду и уменьшению конверсии МФ. Напротив, последняя возрастает почти в полтора раза при сохранении высокой доли водорода в системе. По-видимому, этот факт объясняется установлением системы равновесий между фосфиновыми комплексами родия и рутения в системе и различием в активности и селективности этих комплексов в разложении МФ: за селективность по водороду большей частью ответственны комплексы родия, за скорость разложения – рутениевый компонент системы.

## ВЫВОДЫ И ДАЛЬНЕЙШИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Полученные в исследовании экспериментальные данные позволяют утверждать, что наряду с реакциями разложения МФ на метанол и монооксид углерода и реакцией водяного сдвига протекает еще целый ряд процессов, которые существенно усложняют картину разложения и позволяют регулировать состав газообразной смеси.

**Таблица 10.** Разложение метилформиата в смешанной системе трифенилфосфин–Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>–Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>

Лиганд	[HCOOCH <sub>3</sub> ]/[H <sub>2</sub> O]	Давление при комн. т-ре, МПа	Конверсия МФ, %	Содержание H <sub>2</sub> , %
PPh <sub>3</sub>	11.00	<0.5	1	20
PPh <sub>3</sub>	5.50	2.0	17	55
PPh <sub>3</sub>	2.75	3.0	21	77
PPh <sub>3</sub> *	2.75	4.5	32	77

Условия экспериментов: метилформиат 2.0 мл (0.032 моль), Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> (0.016 ммоль), Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> (0.004 ммоль), PPh<sub>3</sub> (0.16 ммоль); \*PPh<sub>3</sub> – 0.32 ммоль.

Дальнейшие исследования направлены на изучение возможности использования МФ в качестве альтернативного источника синтез-газа для проведения реакций гидроформилирования, гидроформилирования-ацетализации и гидроаминометилирования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01227.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu L., Liu Q., Jackstell R., Beller M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 6310.
2. Börner A., Franke R. *Hydroformylation: Fundamentals, Processes, and Applications in Organic Synthesis*. V. 2. John Wiley & Sons, 2016.
3. Liu Q., Wu L., Jackstell R., Beller M. // *Chem-CatChem*. 2014. V. 6. P. 2805.
4. Варшавский Ю.С., Черкасова Т.Г. // *Журн. неорг. химии*. 1967. Т. 1. № 12. С. 1709.
5. Bruce M., Jensen C., Jones N. // *Inorg. Synth.* 1989. V. 26. P. 259.
6. Schenck T., Downes J., Milne C., Mackenzie P., Boucher H. // *Inorg. Chem.* 1985. V. 24. P. 2334.
7. Bryant B., Ferneliuss W. // *Inorg. Synth.* 1957. V. 5. P. 188.
8. Karakhanov E., Maksimov A., Kardasheva Y., Runova E., Zakharov R., Terenina M., Kenneally C., Arredondo V. // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. P. 540.
9. Jenner G. // *Appl. Catal. A: Gen.* 1995. V. 121. № 1. P. 25.
10. Zahalka H., Alper H., Sasson Y. // *Organometall.* 1986. V. 5. № 12. P. 2497.
11. Zahalka H., Alper H. // *Tetrahedron Lett.* 1987. V. 28. № 20. P. 2215.
12. Jenner G., Nahmed E. M., Leismann H. // *J. Organometall. Chem.* 1990. V. 387. № 3. P. 315.
13. Akuri S., Dhoke C., Rakesh K., Hegde S., Nair S., Deshpande R., Manikandan P. // *Catal. Lett.* 2017. V. 147. P. 1285.
14. Tsumoru M., Kiyomi K. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2004. V. 43. P. 5580.
15. Fuat E., Henry L., Alexis T. // *J. Mol. Catal.: A.* 2008. V. 288. P. 87.
16. Jenner G., Nahmed E. M., Libs-Kourath S. // *J. Mol. Catal.* 1991. V. 64. № 3. P. 337.
17. Morton D., Cole-Hamilton D., Utuk I., Paneque-Sosa M., Lopez-Poveda M. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1989. № 3. P. 489.
18. Shinoda S., Itagaki H., Saito Y. // *J. Chem. Soc.: Chem. Commun.* 1985. № 13. P. 860.
19. Kang H., Mauldin C., Cole T., Slegeir W., Cann K., Pettit R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. V. 99. № 25. P. 8323.
20. Kaneda K., Hiraki M., Sano K., Imanaka T., Teranishi S. // *J. Mol. Catal.* 1980. V. 9. № 2. P. 227.
21. Ryan R., Wilemon G., Dalsanto M., Pittman C. // *J. Mol. Catal.* 1979. V. 5. № 5. P. 319.