

文章编号: 1001-3555(2022)02-0162-09

## CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸理论研究及高效铁基催化剂设计

刘 聪<sup>1</sup>, 胡兴邦<sup>2\*</sup>

(1. 山东国邦药业股份有限公司, 山东 潍坊 261108; 2. 南京大学 化学化工学院, 江苏 南京 210023)

**摘要:** CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸由于需同时活化惰性氢气及 CO<sub>2</sub> 而富有挑战性, 同时此过程原子经济性 100%, 具有很好的理论和现实研究价值, 但文献中报道的活性较好的催化剂均为贵金属催化剂. 为了开发活性更高的用于 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸的铁基催化剂, 我们采用理论计算方法研究了 12 种不同种类的 PNP-Fe (PNP=2,6-(二-叔丁基-磷甲基)吡啶) 化合物催化 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸的过程. 理论研究结果表明, CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸反应过程包括 H<sub>2</sub> 活化及 CO<sub>2</sub> 插入金属氢键两个步骤, H<sub>2</sub> 活化过程是整个反应的速控步骤. 催化剂吡啶环上进行 P 原子取代可以显著降低 H<sub>2</sub> 活化能垒. 基于以上发现, 我们设计了一种新颖的高效铁基催化剂, 使用此催化剂催化 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸反应, 速控步骤能垒只有 85.6 kJ/mol, 催化活性与贵金属的比较接近. 我们研究的 12 种铁基催化剂速控步骤能垒范围为 85.6~126.4 kJ/mol, 显示了配体良好的调控催化活性能力.

**关键词:** CO<sub>2</sub>; 加氢; 甲酸; 理论计算; 铁基催化剂

**中图分类号:** O621.1

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.16084/j.issn1001-3555.2022.02.007

二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 是一种主要温室气体. 近年来, 大气中的 CO<sub>2</sub> 浓度正快速增加. 为此, 我国明确提出了“碳达峰”和“碳中和”目标. 使用 CO<sub>2</sub> 为原料合成有用的化工产品 是碳减排的有效途径. 越来越多的学术和产业界研究人员开始关注 CO<sub>2</sub> 的利用问题<sup>[1]</sup>.

在文献报道的 CO<sub>2</sub> 利用方法中, CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸是最吸引人的过程之一<sup>[2-4]</sup>. 一方面, 甲酸在工业上被广泛使用. 另一方面, CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸具有 100% 的原子经济性. CO<sub>2</sub> 加氢包括两个步骤: 氢气 (H<sub>2</sub>) 活化形成金属-氢 (M-H) 键以及 CO<sub>2</sub> 插入 M-H 键<sup>[3-16]</sup>. 这一反应由于需同时活化惰性的 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 而充满挑战. 开发高活性催化剂对于实现 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸极为重要. 文献中报道的 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸催化剂包括贵金属 (如 Ir<sup>[17-18]</sup>、Rh<sup>[19-20]</sup>、Ru<sup>[21-22]</sup>、Pt<sup>[23]</sup>、Pd<sup>[24-25]</sup> 和 Re<sup>[26]</sup>) 和非贵金属 (如 Cu<sup>[27-28]</sup>、Mn<sup>[29-30]</sup>、Fe<sup>[31-34]</sup>、Co<sup>[35-36]</sup> 和 Mo<sup>[37]</sup>) 催化剂. 在这些催化剂中, 贵金属催化剂展现出了很高的催化活性, 而非贵金属催化剂活性较低. 比如, 基于 Ir 的 <sup>t</sup>BuPNP-Ir (III) 催化剂的每摩尔催化剂单位活性中心上底物的转化数 (TON) 高达 3 500 000<sup>[17]</sup>. 同样, 基于 Ru 的 <sup>t</sup>BuPNP-Ru 催化剂的 TON 达到

6 000 000<sup>[21]</sup>. 相对而言, 非贵金属催化剂的活性要低很多. 基于 Co 的 Co(dmpe)<sub>2</sub>H 代表了活性最高的 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸非贵金属催化剂, 但其 TON 只有 9400<sup>[35]</sup>, 比 <sup>t</sup>BuPNP-Ir (III) 和 <sup>t</sup>BuPNP-Ru 的 TON 分别低了 372<sup>[17]</sup> 和 638<sup>[21]</sup> 倍.

尽管贵金属催化剂的催化活性非常优异, 但昂贵的价格严重限制了其大规模工业化应用. 铁 (Fe) 是地球上含量最丰富的过渡金属元素之一. 然而, 文献报道的 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸铁基催化剂活性都非常低. 比如, 基于 Fe 的 PNP-Fe (III) 的 TON 只有 788<sup>[31]</sup>.

PNP 型金属配合物在 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸过程中被广泛使用<sup>[17,19,21,31]</sup>. 作为课题组在 CO<sub>2</sub> 加氢领域工作的重要组成部分<sup>[28,38-39]</sup>, 我们对基于 Fe 的 PNP-Fe 化合物进行不同官能化修饰理论研究, 期望从理论上揭示能大幅提升 PNP-Fe 催化 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸活性的方法, 为高效 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸催化剂开发提供理论基础.

### 1 计算方法

众所周知, 密度泛函理论 (DFT) 在给出合理计算结果的同时具有较高的计算效率. 基于 DFT

收稿日期: 2021-01-23; 修回日期: 2022-02-01.

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (22178159 和 21878141) (National Natural Science Foundation of China (No. 22178159 and 21878141)).

作者简介: 刘聪 (1979-), 男, 高级工程师 (LIU Cong (1979-), male, Senior Engineer).

\* 通讯联系人, E-mail: huxb@nju.edu.cn.

的 B3LYP 方法已经被广泛用于贵金属和非贵金属催化的 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸反应<sup>[6-7,10,16,38-39]</sup>, 并给出了可与实验相佐证的结果<sup>[6,16,38-39]</sup>. 因此, 我们采用 Gaussian09 程序所包含的 B3LYP 方法进行计算. 对于体系中的金属原子, 使用 LANL2DZ 基组. 对于除金属外的其它原子, 使用 6-311+G\* 基组(后文简称为 B3LYP/LANL2DZ/6-311+G\*). 计算中使用 EmpiricalDispersion=GD3BJ 关键词进行色散校正. 所有的结构优化、能量计算以及零点能校正都采用以上所述计算方法. 计算所得过渡态均有且只有一个虚频. 由于 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸常常在四氢呋喃中进行<sup>[28,38-39]</sup>, 因此我们进一步采用 PCM 溶剂模型、使用 UFF 原子半径、以四氢呋喃为溶剂, 对所有优化构型进行了能量计算以及零点能校正(溶剂效应修正采用气态优化所得构型). 热力学修正的温度和压力分别是 25.15 °C 和 0.10 MPa.

计算同时考虑了过渡金属的高、低两种不同自旋态. 对于 PNP-M (M=Fe, Ru) 而言, 低自旋态化合物(自旋多重度=1)远比高自旋态(自旋多重度=3)的要稳定. 比如, 高自旋态 PNP-Ru 的吉布斯自由能比低自旋态的要高 195.3 kJ/mol. 高自旋态 PNP1-Fe 的吉布斯自由能比低自旋态的要高 165.5 kJ/mol. 因此, 后续主要关注更加稳定的低自旋态 PNP-M 催化剂及其催化的反应过程. 同时, 由于催化剂自旋态能量差远高于反应最大活化能垒高度, 因此反应过程不存在自旋交叉. 文献中采用 Fe 或 Ru 类催化剂催化 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸的理论计算, 同样也没有自旋交叉存在<sup>[9,13,16]</sup>.

## 2 结果与讨论

在迄今文献报道的 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸催化剂中, <sup>t</sup>BuPNP-Ru 具有最高的催化活性(TON=6 000 000<sup>[21]</sup>). 因此, 我们首先对 <sup>t</sup>BuPNP-Ru 催化的 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸过程进行研究, 相应活化能数据可以作为标准来评估进一步设计的 PNP-Fe 催化剂活性. 结合文献对 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸的理论计算结果<sup>[3-16]</sup>, 我们采用图 1 所示催化循环机制: 首先 CO<sub>2</sub> 插入 M-H 键形成 M-HCO<sub>2</sub> 中间体(Int1), 然后 Int1 上的 HCO<sub>2</sub> 阴离子旋转形成更加稳定的 M-OCOH 中间体(Int2), 接下来活化氢气形成催化剂-甲酸配合物(Pro), 最后在碱的作用下催化剂得以还原并生成甲酸盐.

图 2 展示了 PNP-Ru 催化 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸过程的 CO<sub>2</sub> 插入 Ru-H 键以及 H<sub>2</sub> 活化形成 Ru-H

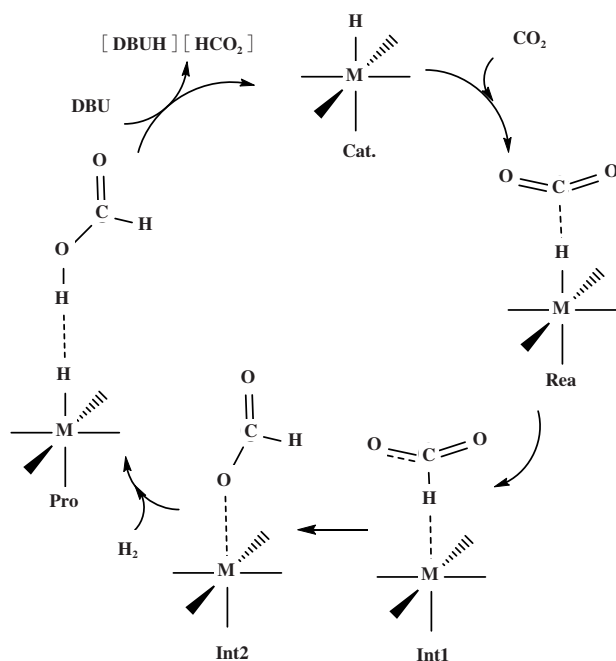


图1 CO<sub>2</sub>加氢制甲酸催化循环  
(Rea→Int2: CO<sub>2</sub>插入; Int2→Pro: H<sub>2</sub>活化)

Fig.1 The catalytic process of CO<sub>2</sub> hydrogenation to formic acid  
(Rea→Int2: CO<sub>2</sub> insertion; Int2→Pro: H<sub>2</sub> activation)

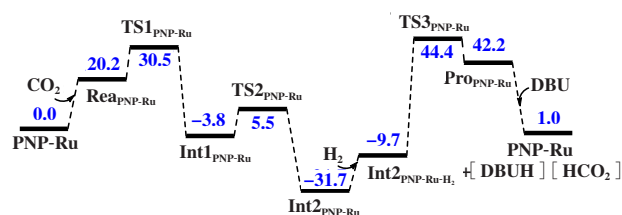


图2 含 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 结合过程的 PNP-Ru 催化的 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸能量图

Fig.2 The energy diagram of CO<sub>2</sub> hydrogenation to formic acid catalyzed by PNP-Ru including the binding processes of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>(the shown values are Gibbs free energy in kJ/mol, calculation method: B3LYP/LANL2DZ/6-311+G\*; energy barrier for CO<sub>2</sub> insertion and H<sub>2</sub> activation are 30.5 and 76.1 kJ/mol respectively)

键等步骤的吉布斯自由能变化. 图 3 展示了 PNP-Ru 催化的 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸反应物、过渡态、中间体、产物的优化构型. Ru-H 键上的氢可经由过渡态 TS1<sub>PNP-Ru</sub> 从活性中心 Ru 向 CO<sub>2</sub> 迁移, 相应活化能只有 30.5 kJ/mol. 之后, 形成包含 HCO<sub>2</sub> 基团的中间体 Int1<sub>PNP-Ru</sub>. HCO<sub>2</sub> 基团可经由 TS2<sub>PNP-Ru</sub> 过渡态发生旋转形成中间体 PNP-Ru-OCOH (Int2<sub>PNP-Ru</sub>). 紧接着, 通过过渡态 TS3<sub>PNP-Ru</sub> 对 H<sub>2</sub> 进行活化. H<sub>2</sub> 与

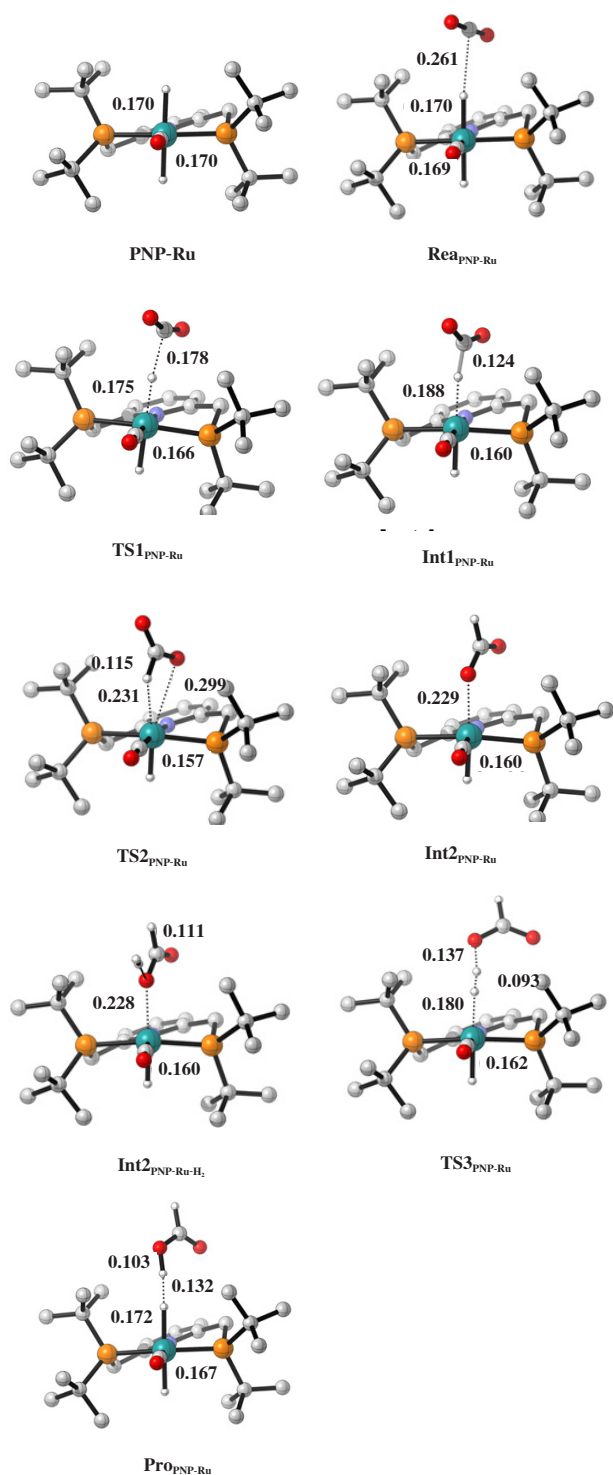


图3 含 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 结合过程的 PNP-Ru 催化的 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸反应物、过渡态、中间体、产物的优化构型

Fig.3 The optimized structures of the reactant, transition states, and intermediates in the CO<sub>2</sub> hydrogenation to formic acid catalyzed by PNP-Ru including the binding processes of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> (The shown values are bond length in nm, calculation method: B3LYP/LANL2DZ/6-311+G\*)

Int2<sub>PNP-Ru</sub> 结合为吸热过程, 过渡态 TS3<sub>PNP-Ru</sub> 中 H-H 键长为 0.093 nm, 与 Rh(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.110 nm)<sup>[3]</sup> 和石墨烯负载 Cu (0.101 nm)<sup>[11]</sup> 催化的过程十分相似. 活化 H<sub>2</sub> 的过渡态 TS3<sub>PNP-Ru</sub> 的能垒为 76.1 kJ/mol, 这一较低的能垒使得 PNP-Ru 成为目前实验上观察到活性最高的 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸催化剂之一<sup>[21]</sup>.

经由 TS3<sub>PNP-Ru</sub> 可以得到 PNP-Ru-甲酸配合物. 研究已经表明 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸过程在热力学上不利<sup>[40]</sup>, 因此往往需额外添加有机或无机碱来推动反应进行<sup>[17-37]</sup>, 即通过碱使甲酸从催化剂上脱落, 形成甲酸盐, 同时催化剂得以恢复. 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯 (DBU) 是 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸常采用的碱, 在 DBU 存在下, 催化循环总的吉布斯自由能变是 1.0 kJ/mol (图 2). 由于吉布斯自由能为微小的正值, 所以文献中常常采用加入过量碱的方法来推动反应进一步进行<sup>[17-37]</sup>.

为了研究配体修饰对铁基催化剂催化活性的影响并发现活性更高的 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸催化剂, 我们一共研究了 12 种具有不同结构的 Fe 基催化剂 (图 4). 这些催化剂包括在 PNP 配体上进行不同吸电、

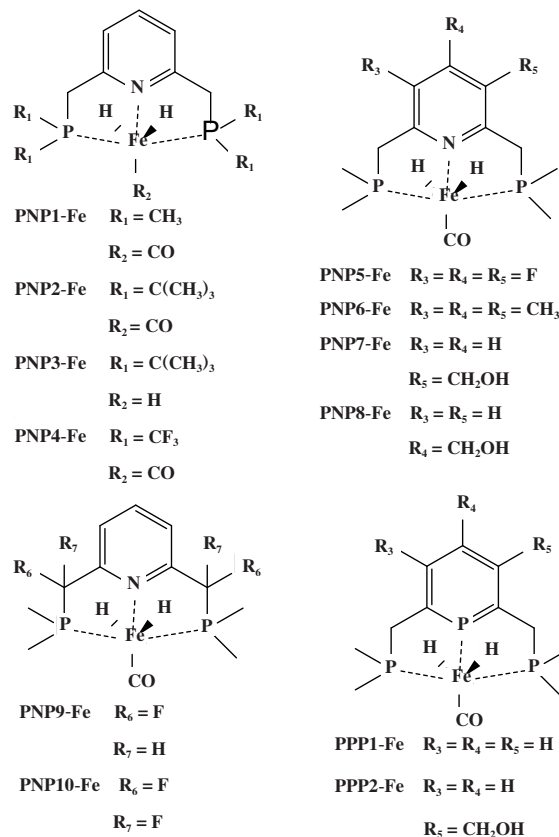


图4 铁基催化剂结构

Fig.4 The structures of Fe-based catalysts

给电修饰的结构(PNP1~PNP6、PNP9和PNP10), 包含及不包含分子内氢键的结构(PNP7、PNP8和PPP2). 此外, 还将PNP配体吡啶环上的N原子替换成P原子(PPP1和PPP2).

图5和图6展示了PNP1-Fe催化CO<sub>2</sub>加氢制甲酸过程的H<sub>2</sub>活化形成Fe-H键以及CO<sub>2</sub>插入Fe-H键等步骤的能量图及优化构型. Fe-H键上的氢可经由过渡态TS<sub>1</sub><sub>PNP1-Fe</sub>向CO<sub>2</sub>迁移, 相应过渡态能垒只有55.2 kJ/mol. H<sub>2</sub>活化也是PNP1-Fe催化过程的速控步骤, 相应过渡态能垒为99.9 kJ/mol. 这一H<sub>2</sub>活化的能垒比使用PNP-Ru为催化剂时的高出23.8 kJ/mol, 这使得PNP1-Fe具有相对较低活性.

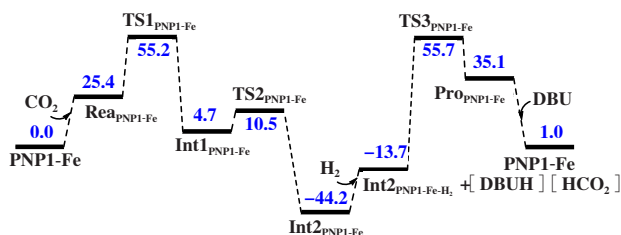


图5 含CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>结合过程的PNP1-Fe催化的CO<sub>2</sub>加氢制甲酸能量图

Fig.5 The energy diagram of CO<sub>2</sub> hydrogenation to formic acid catalyzed by PNP1-Fe including the binding processes of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> (The shown values are Gibbs free energy in kJ/mol, calculation method: B3LYP/LANL2DZ/6-311+G<sup>\*</sup>; energy barrier for CO<sub>2</sub> insertion and H<sub>2</sub> activation are 55.2 and 99.9 kJ/mol respectively)

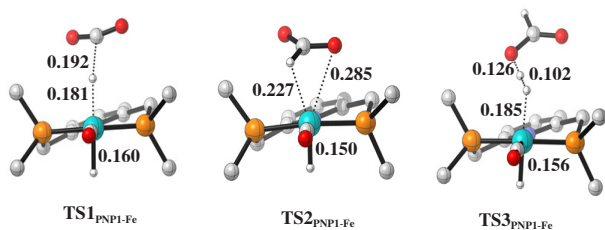


图6 含CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>结合过程的PNP1-Fe催化的CO<sub>2</sub>加氢制甲酸过渡态的优化构型

Fig.6 The optimized structures of transition states in the CO<sub>2</sub> hydrogenation to formic acid catalyzed by PNP1-Fe including the binding processes of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> (The shown values are bond length in nm, calculation method: B3LYP/LANL2DZ/6-311+G<sup>\*</sup>)

由于H<sub>2</sub>活化是CO<sub>2</sub>加氢制甲酸过程的速控步骤, 我们还研究了其他修饰方式的PNP-Fe催化剂催化H<sub>2</sub>的活化过程. 图7展示了不同修饰PNP-Fe

催化CO<sub>2</sub>加氢制甲酸过程的H<sub>2</sub>活化形成Fe-H键

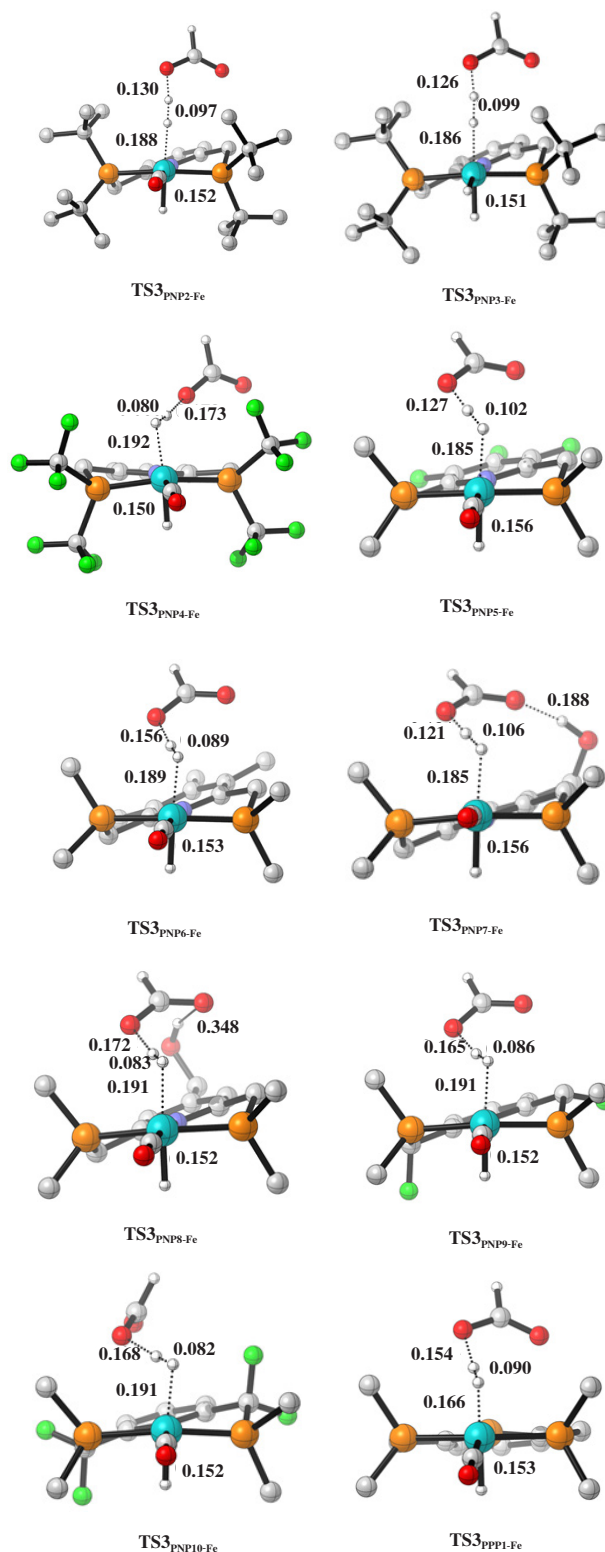


图7 使用不同PNP-Fe催化剂速控步骤过渡态的优化构型

Fig.7 The optimized transition states using different Fe-based catalysts (The values are bond length in nm, calculation method: B3LYP/LANL2DZ/6-311+G<sup>\*</sup>)

的过渡态优化构型, 对应的能垒展示于表1中. 将PNP-Fe上和Fe配位的CO替换为H原子会使H<sub>2</sub>

活化能垒增加19.1 kJ/mol (TS3<sub>PNP2-Fe</sub> vs. TS3<sub>PNP3-Fe</sub>). 在PNP配体上进行F原子修饰也会显著增加H<sub>2</sub>活

表1 不同催化剂速控步骤活化能垒

Table 1 The energy barriers of rate-determining step in the presence of different catalysts

Catalysts	Energy barriers/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	Catalysts	Energy barriers/(kJ·mol <sup>-1</sup> )
PNP-Ru	76.1	PNP1-Fe	99.9
PNP2-Fe	88.5	PNP3-Fe	107.6
PNP4-Fe	126.4	PNP5-Fe	109.8
PNP6-Fe	89.5	PNP7-Fe	91.2
PNP8-Fe	96.6	PNP9-Fe	95.4
PNP10-Fe	115.2	PPP1-Fe	85.6
PPP2-Fe	87.6		

化能垒. 比如, 将P原子上的-CH<sub>3</sub>修饰为-CF<sub>3</sub>使H<sub>2</sub>活化能垒增加37.9 kJ/mol. 将吡啶环上的H原子进行F原子取代后, H<sub>2</sub>活化能垒增加了21.3 kJ/mol (TS3<sub>PNP5-Fe</sub> vs. TS3<sub>PNP1-Fe</sub>). 在亚甲基上进行F原子取代也给出类似的结果(TS3<sub>PNP9-Fe</sub>和TS3<sub>PNP10-Fe</sub>). 在P原子上进行-CH<sub>3</sub>取代, 有利于中间体Int2和H<sub>2</sub>的结合, 从而使得反应活化能下降, 比如TS3<sub>PNP2-Fe</sub>的活化能比TS3<sub>PNP1-Fe</sub>的低47.7 kJ/mol. 引入分子内氢键可稳定H<sub>2</sub>活化过渡态TS<sub>3</sub>, 从而降低过渡态能垒. 比如, TS3<sub>PNP7-Fe</sub>的能垒比TS3<sub>PNP1-Fe</sub>的要低8.7 kJ/mol. 而当分子内氢键比较弱时, 其对降低活化能的贡献也相应变弱(TS3<sub>PNP7-Fe</sub>和TS3<sub>PNP8-Fe</sub>). 值得注意的是, 将PNP配体吡啶环上的N原子替换为P原子能显著降低H<sub>2</sub>活化能垒14.3 kJ/mol (TS3<sub>PPP1-Fe</sub> vs. TS3<sub>PNP1-Fe</sub>).

基于以上发现, 我们设计了一个包含分子内氢键及P原子取代的催化剂(PPP2-Fe). 希望通过P原子取代来调控活性中心金属Fe的电子结构、同时通过分子内氢键来稳定过渡态, 从而获得更高活性的CO<sub>2</sub>加氢制甲酸催化剂. 图8展示了PPP2-Fe催化CO<sub>2</sub>加氢制甲酸过程的H<sub>2</sub>活化形成Fe-H键以及CO<sub>2</sub>插入Fe-H键两个步骤的能量图. 图9展示了PPP2-Fe催化的CO<sub>2</sub>加氢制甲酸反应物、过渡态、中间体、产物的优化构型. 非常值得注意的是, 使用PPP2-Fe进行H<sub>2</sub>活化, 相应活化能垒为87.6 kJ/mol, 比不含氢键的PPP1-Fe体系的能垒稍高2.0 kJ/mol. 虽然氢键形成可在一定程度上稳定过渡态, 通过对比TS3<sub>PPP2-Fe</sub>和TS3<sub>PPP1-Fe</sub>的结构可以发现, 对于

P取代的催化体系而言, 氢键形成过程会引起芳环结构一定扭曲, 从而抵消了氢键的稳定贡献. 当使

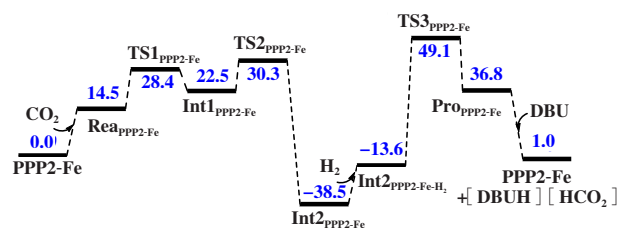


图8 含CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>结合过程的PPP2-Fe催化的CO<sub>2</sub>加氢制甲酸能量图

Fig.8 The energy diagram of CO<sub>2</sub> hydrogenation to formic acid catalyzed by PPP2-Fe including the binding processes of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> (The shown values are Gibbs free energy in kJ/mol, calculation method: B3LYP/LANL2DZ/6-311+G<sup>\*</sup>; energy barrier for CO<sub>2</sub> insertion and H<sub>2</sub> activation are 30.3 and 87.6 kJ/mol respectively)

用PPP2-Fe为催化剂时, CO<sub>2</sub>插入Fe-H键也很容易发生, 相应过程能垒只有28.4 kJ/mol (TS1<sub>PPP2-Fe</sub>).

PPP1-Fe是我们研究的不同铁基催化剂中具有最低速控步骤能垒的一个, 其速控步骤能垒为357.8 kJ/mol, 催化活性与贵金属比较接近. 同时, 这一能垒比我们研究的速控步骤能垒最高的PNP4-Fe降低了170.5 kJ/mol, 显示了配体良好的调控催化活性能力(表1). 以上结果为实验开发用于CO<sub>2</sub>加氢制甲酸的高活性铁基催化剂提供了良好的借鉴和理论基础.

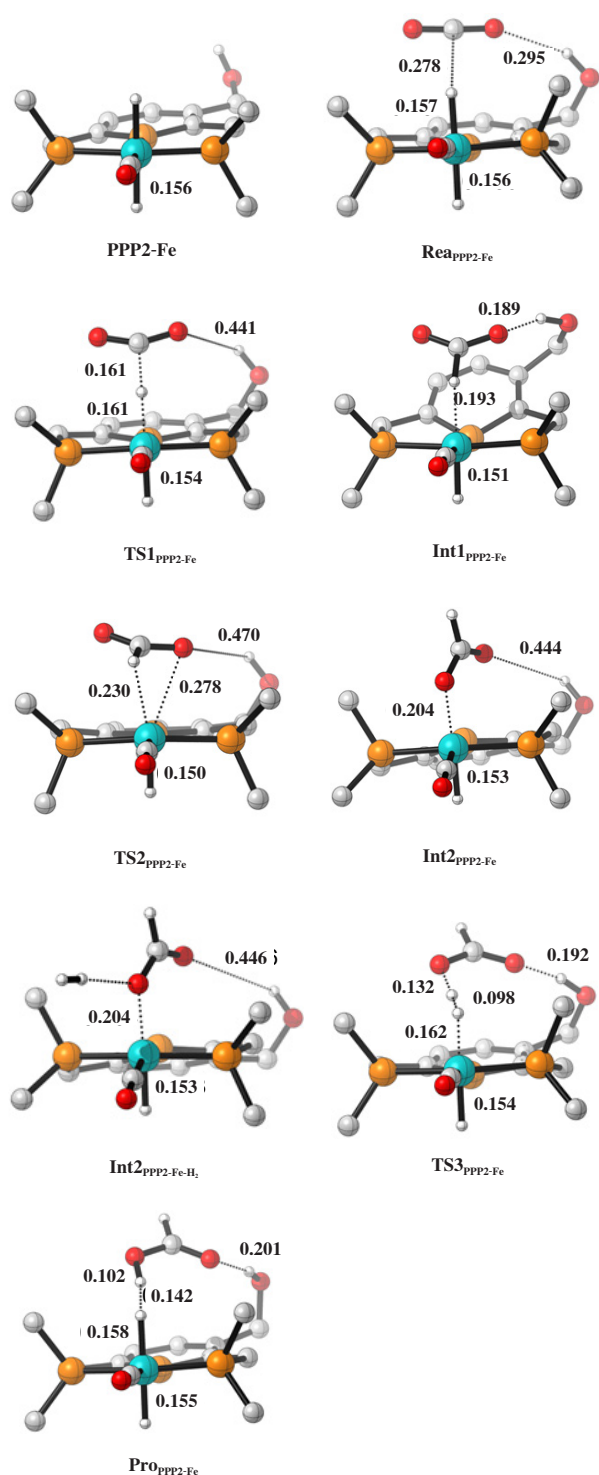


图9 含 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 结合过程的 PPP2-Fe 催化的 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸反应物、过渡态、中间体、产物的优化构型

Fig.9 The optimized structures of the reactant, transition states, and intermediates in the CO<sub>2</sub> hydrogenation to formic acid catalyzed by PPP2-Fe including the binding processes of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>(The shown values are bond length in nm, calculation method: B3LYP/LANL2DZ/6-311+G<sup>\*</sup>)

### 3 结论

为了探索用于 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸的高活性铁基催化剂,采用理论计算的方法,系统研究了 PNP-Ru 以及 12 种不同 PNP-Fe 催化剂催化的 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸过程.研究发现:CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸包括 H<sub>2</sub> 活化及 CO<sub>2</sub> 插入金属氢键两个步骤,H<sub>2</sub> 活化是整个反应的速控步骤.铁基催化剂活性普遍低于 Ru 催化剂,但对 PNP 配体进行合理修饰可显著降低两种活性差异.PNP 配体上的 F 原子取代会降低催化剂活性,而提供分子内氢键以及吡啶环上的 P 原子取代可增加催化剂活性.我们设计的铁基催化剂中,PPP1-Fe 具有最高活性,其催化 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸过程速控步骤能垒只有 85.6 kJ/mol,这一活化能垒与贵金属的比较接近.我们研究的 12 种铁基催化剂速控步骤能垒范围为 85.6~126.4 kJ/mol,显示了配体良好的调控催化活性能力.我们的研究结果可为高活性 CO<sub>2</sub> 加氢制甲酸催化剂的开发提供理论指导和参考.

### 参考文献:

- [1] a. Artz J, Muller T, Thenert K, *et al.* Sustainable conversion of carbon dioxide: An integrated review of catalysis and life cycle assessment[J]. *Chem Rev*, 2018, **118** (2): 434–504.  
b. Liang Zhi-ming(梁志铭), Nie Xiao-wa(聂小娃), Guo Xin-wen(郭新闻), *et al.* DFT Insight into the effect of ni doping on hydrocarbons synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation over Fe catalyst(镍掺杂对 Fe 催化剂上 CO<sub>2</sub> 加氢制烃影响的理论计算研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2020, **34**(4): 293–303.  
c. Pan Yin-yin(潘茵茵), Song Guang-jie(宋广杰), Xue Kuan-rong(薛宽荣), *et al.* The development of hydroformylation of alkenes and alkynes with syngas substitutes(非合成气法烯烃、炔烃氢甲酰化研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(2): 166–177.
- [2] a. Wang W H, Himeda Y, Muckerman J T, *et al.* CO<sub>2</sub> Hydrogenation to formate and methanol as an alternative to photo- and electrochemical CO<sub>2</sub> reduction [J]. *Chem Rev*, 2015, **115**(23): 12936–12973.  
b. Aisha·Nulahong(艾沙·努拉洪), Fang Ya-ping(方亚平), Gao Xi-ran(高希然), *et al.* Effect of ZSM-5 zeolites with different grains on carbonylation of syngas(不同晶粒 ZSM-5 沸石分子筛对合成气羰基化反应性能的

- 影响[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2020, **34**(2): 105–115.
- [ 3 ] Hutschka F, Dedieu A, Eichberger M, *et al.* Mechanistic aspects of the rhodium-catalyzed hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Formic acid a theoretical and kinetic study[J]. *J Am Chem Soc*, 1997, **119**(19): 4432–4443.
- [ 4 ] Zell T, Milstein D. Hydrogenation and dehydrogenation iron pincer catalysts capable of metal-ligand cooperation by aromatization/dearomatization[J]. *Acc Chem Res*, 2015, **48**(7): 1979–1994.
- [ 5 ] Yang X. Hydrogenation of carbon dioxide catalyzed by pnp pincer iridium, iron, and cobalt complexes: A computational design of base metal catalysts[J]. *ACS Catal*, 2011, **1**(8): 849–854.
- [ 6 ] Schmeier T J, Dobereiner G E, Crabtree R H, *et al.* Secondary coordination sphere interactions facilitate the insertion step in an Iridium(III) CO<sub>2</sub> reduction catalyst[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**(24): 9274–9277.
- [ 7 ] Hou C, Jiang J, Zhang S, *et al.* Hydrogenation of carbon dioxide using half-sandwich cobalt, rhodium, and iridium complexes: DFT study on the mechanism and metal effect [J]. *ACS Catal*, 2014, **4**(9): 2990–2997.
- [ 8 ] Kumar N, Camaioni D M, Dupuis M, *et al.* Mechanistic insights into hydride transfer for catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> with cobalt complexes[J]. *Dalton Trans*, 2014, **13**: 11803–11806.
- [ 9 ] Filonenko G A, Hensen E J M, Pidko E A, *et al.* Mechanism of CO<sub>2</sub> hydrogenation to formates by homogeneous Ru-PNP pincer catalyst: From a theoretical description to performance optimization[J]. *Catal Sci Technol*, 2014, **4**: 3474–3485.
- [ 10 ] Rawat K S, Mahata A, Choudhuri I, *et al.* Catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> by manganese complexes: Role of  $\pi$ -acceptor ligands[J]. *J Phy Chem C*, 2016, **120**(30): 16478–16488.
- [ 11 ] Sirijaraensre J, Limtrakul J. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to formic acid over a Cu-embedded graphene: A DFT study [J]. *Appl Surf Sci*, 2016, **364**: 241–248.
- [ 12 ] Ge H Y, Jing Y Y, Yang X Z, *et al.* Computational design of cobalt catalysts for hydrogenation of carbon dioxide and dehydrogenation of formic acid[J]. *Inorg Chem*, 2016, **55**(23): 12179–12184.
- [ 13 ] Mondal B, Neese F, Ye S, *et al.* Toward rational design of 3d transition metal catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation based on insights into hydricity-controlled rate-determining steps[J]. *Inorg Chem*, 2016, **55**(11): 5438–5444.
- [ 14 ] Shi Xiao-yu(时晓羽), Li Hui-peng(李会鹏), Zhao Hua (赵 华), *et al.* Solid-state Z-Scheme photocatalytic systems to splitting water and photo-reduce carbon dioxide (全固态Z-Scheme 光催化材料应用于二氧化碳还原和光催化分解水研究进) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2019, **33**(4): 391–397.
- [ 15 ] Du Jie(杜 杰), Zhang Ya-jing(张雅静), Zhang Yu(张 宇), *et al.* Effect of SiO<sub>2</sub> promoter on performance of CuO-ZnO/HZSM-5 catalysts for synthesis of DME from CO<sub>2</sub> hydrogenation(SiO<sub>2</sub>助剂对 CuO-ZnO/HZSM-5 催化CO<sub>2</sub>加氢制DME性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2016, **30**(4): 346–353.
- [ 16 ] Bertini F, Gorgas N, Stoger B, *et al.* Efficient and mild carbon dioxide hydrogenation to formate catalyzed by Fe(II) hydrido carbonyl complexes bearing 2,6-(diaminopyridyl) diphosphine pincer ligands [J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(5): 2889–2893.
- [ 17 ] Tanaka R, Yamashita M, Nozaki K, *et al.* Catalytic hydrogenation of carbon dioxide using Ir(III)-pincer complexes[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**(40): 14168–14169.
- [ 18 ] Hull J F, Himeda Y, Wang W, *et al.* Reversible hydrogen storage using CO<sub>2</sub> and a proton-switchable iridium catalyst in aqueous media under mild temperatures and pressures[J]. *Nat Chem*, 2012, **4**: 383–388.
- [ 19 ] Anaby A, Feller M, Ben-David Y, *et al.* Bottom-up construction of a CO<sub>2</sub>-based cycle for the photocarbonylation of benzene, promoted by a rhodium(I) pincer complex [J]. *J Am Chem Soc*, 2016, **138**(31): 9941–9950.
- [ 20 ] Qian Q, Zhang J, Cui M, *et al.* Synthesis of acetic acid via methanol hydrocarboxylation with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> [J]. *Nat Commun*, 2016, **7**: 11481.
- [ 21 ] Li Z, Rayder T M, Luo L, *et al.* Aperture-opening encapsulation of a transition metal catalyst in a metal-organic framework for CO<sub>2</sub> hydrogenation[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, **140**(26): 8082–8085.
- [ 22 ] Weillhard A, Qadir M I, Sans V, *et al.* Selective CO<sub>2</sub> hydrogenation to formic acid with multifunctional ionic liquids[J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(3): 1628–1634.
- [ 23 ] Zhang X, Liu G, Meiwe-Broer K, *et al.* CO<sub>2</sub> activation and hydrogenation by PtHn- cluster anions [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, **55**(33): 9644–9647.
- [ 24 ] Mori K, Sano T, Kobayashi H, *et al.* Surface engineering of a supported PdAg catalyst for hydrogenation of CO<sub>2</sub> to formic acid: Elucidating the active Pd atoms in alloy nanoparticles[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, **140**(28): 8902–8909.

- [ 25 ] Liu G, Poths P, Zhang X, *et al.* CO<sub>2</sub> Hydrogenation to formate and formic acid by bimetallic palladium-copper hydride clusters[ J ]. *J Am Chem Soc*, 2020, **142**(17): 7930–7936.
- [ 26 ] Jiang Y, Blacque O, Fox T, *et al.* Catalytic CO<sub>2</sub> activation assisted by rhenium hydride/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> frustrated lewis pairs-metal hydrides functioning as FLP bases[ J ]. *J Am Chem Soc*, 2013, **135**(20): 7751–7760.
- [ 27 ] Zall C M, Linehan J C, Appel A M, *et al.* Triphosphine-ligated copper hydrides for CO<sub>2</sub> hydrogenation: Structure, reactivity, and thermodynamic studies[ J ]. *J Am Chem Soc*, 2016, **138**(31): 9968–9977.
- [ 28 ] Romero E A, Zhao T, Nakano R, *et al.* Tandem copper hydride-Lewis pair catalysed reduction of carbon dioxide into formate with dihydrogen[ J ]. *Nat Catal*, 2018, **1**: 743–747.
- [ 29 ] Kar S, Goepfert A, Kothandaraman J, *et al.* Manganese-catalyzed sequential hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol via formamide[ J ]. *ACS Catal*, 2017, **7**(9): 6347–6351.
- [ 30 ] Dubey A, Nencini L, Fayzullin R R, *et al.* Bio-inspired Mn(I) complexes for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to formate and formamide[ J ]. *ACS Catal*, 2017, **7**(6): 3864–3868.
- [ 31 ] Langer R, Diskin-Posner Y, Leituss G, *et al.* Low-pressure hydrogenation of carbon dioxide catalyzed by an Iron pincer complex exhibiting Noble metal activity[ J ]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, **50**(42): 9948–9952.
- [ 32 ] Curley J, Smith N, Bernskoetter W, *et al.* Understanding the reactivity and decomposition of a highly active Iron pincer catalyst for hydrogenation and dehydrogenation reactions[ J ]. *ACS Catal*, 2021, **11**(16): 10631–10646.
- [ 33 ] Lane E, Zhang Y, Hazari N, *et al.* Sequential hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol using a pincer Iron catalyst[ J ]. *Organometallics*, 2019, **38**(15): 3084–3091.
- [ 34 ] Dai H, Li W, Krause J, *et al.* Experimental evidence of syn H-N-Fe-H configurational requirement for Iron-based bifunctional hydrogenation catalysts[ J ]. *Inorg Chem*, 2021, **60**(9): 6521–6535.
- [ 35 ] Jeletic M S, Mock M T, Appel A M, *et al.* A cobalt-based catalyst for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> under ambient conditions[ J ]. *J Am Chem Soc*, 2013, **135**(31): 11533–11536.
- [ 36 ] Schneidewind J, Adam R, Baumann W, *et al.* Low-Temperature hydrogenation of carbon dioxide to methanol with a homogeneous cobalt catalyst[ J ]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, **56**(7): 1890–1893.
- [ 37 ] Maia L B, Fonseca L, Moura I, *et al.* Reduction of carbon dioxide by a molybdenum-containing formate dehydrogenase: A kinetic and mechanistic study[ J ]. *J Am Chem Soc*, 2016, **138**(28): 8834–8846.
- [ 38 ] Zhao T, Hu X, Wu Y, *et al.* Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to formate with H<sub>2</sub>: Transition metal free catalyst based on a lewis pair[ J ]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, **58**(3): 722–726.
- [ 39 ] Hu J, Liu J, Yao C, *et al.* Effective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to formate catalyzed by ionic liquid modified acetate-Cu [ J ]. *Green Chem*, 2021, **23**: 951–956.
- [ 40 ] Schaub T, Paciello R. A process for the synthesis of formic acid by CO<sub>2</sub> hydrogenation: thermodynamic aspects and the role of CO[ J ]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, **50**(32): 7278–7282.



## Theoretical Calculation on the CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Formic Acid and Design More Effective Iron Based Catalyst for this Process

LIU Cong<sup>1</sup>, HU Xing-bang<sup>2\*</sup>

( 1. Shandong GuoBang Pharmaceutical Co., Ltd., Weifang 261108, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China )

**Abstract:** CO<sub>2</sub> hydrogenation is full of challenge because both H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> are activated at the same time. This reaction also has 100% atomic economy. Most of the reported catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation are based on noble metal. To find out more effective iron based catalysts for the CO<sub>2</sub> hydrogenation to formic acid, totally, the reaction processes catalyzed by 12 different PNP-Fe (PNP=2,6-bis(di-tert-butylphosphinomethyl)pyridine) compounds were investigated. The theoretic calculation results revealed that the CO<sub>2</sub> hydrogenation included two steps: H<sub>2</sub> activation and CO<sub>2</sub> inserting into the metal-hydride bond. The H<sub>2</sub> activation is the rate-determining step. It was found that P atom substitution on the pyridine ring could obviously reduce the H<sub>2</sub> activation barrier. Based on these findings, an effective Fe catalyst was designed, whose H<sub>2</sub> activation barrier was only 85.6 kJ/mol, being comparable to the data of precious metal catalyst. The H<sub>2</sub> activation barriers range from 85.6 to 126.4 kJ/mol for different Fe-based catalysts investigated here, indicating that the modification of ligand has great influence on the catalytic reactivity for the CO<sub>2</sub> hydrogenation.

**Key words:** CO<sub>2</sub>; hydrogenation; formic acid; theoretical calculation; iron catalyst