Cu配合物催化硼氢化钠还原CO₂制备甲醇

王万辉^{1,2*}, 刘平^{1,2}, 邱立春^{1,2}, 王加升^{1,2}, 包明^{1,2}

1. 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 大连 116023;

2. 大连理工大学化工学院, 盘锦 124221

* 联系人, E-mail: chem_wangwh@dlut.edu.cn

2020-01-17 收稿, 2020-02-13 修回, 2020-02-27 接受, 2020-03-12 网络版发表

国家自然科学基金(21872015)和辽宁省“兴辽英才计划”(XLYC1802030)资助

摘要 利用廉价金属铜盐和 N,N,N',N' -四甲基乙二胺(TMED)、 N,N' -二甲基乙二胺、乙二胺、联嘧啶等配体原位生成金属配合物, 并用于催化硼氢化钠还原二氧化碳制备甲醇反应。分别考察了金属、配体、溶剂和阴离子对催化反应的影响, 结果表明在常温常压条件下, 催化剂CuI/TMED、CuI/ N,N' -二甲基乙二胺、CuI/乙二胺、CuI/联嘧啶能高效催化硼氢化钠还原二氧化碳反应生成甲醇。在25°C和1 atm CO₂条件下, CuI/TMED催化硼氢化钠还原二氧化碳反应生成甲醇的产率和TON最高分别达到47%和315。通过原位红外和核磁对催化反应进行研究, 并提出可能的催化机理。

关键词 二氧化碳还原, 硼氢化钠, 甲醇, Cu配合物, N,N -双齿配体

近年来, 将温室气体二氧化碳高效催化转化为燃料和高附加值的化学品受到了广泛关注, 其中将CO₂催化还原为甲醇成为重要的研究热点^[1~4]。甲醇作为一种清洁燃料, 具有较高的能量密度, 液体状态便于运输与储存, 具有非常广阔的应用前景。利用金属配合物均相催化CO₂还原为MeOH已取得一定进展, 其中两种重要的还原方法包括CO₂氢化和CO₂硼氢化制甲醇。

Sanford^[5,6]、Leitner^[7]、Prakash^[8]、Himeda^[9]和Goldberg^[10]课题组分别使用Ir、Ru等贵金属配合物作为催化剂催化CO₂氢化制甲醇并取得了较好的催化效果。最近, 基于廉价金属的催化剂也有报道。2017年, Schneidewind等人^[11]利用Co(acac)₃与1,1,1-三(二苯基膦甲基)乙烷原位生成配合物, 催化CO₂氢化生成甲醇, 反应的转化数(TON)最高达到78(100°C, 7 MPa, 24 h)。同年, Kar等人^[12]利用Mn-PNP配合物将CO₂转化为甲醇, 最高的TON值为36(150°C, 7~8 MPa, 36 h)。随后,

Ribeiro等人^[13]利用铁催化剂催化CO₂转化为甲醇, 获得的TON高达2283(80°C, 7.5 MPa, 12 h)。2019年, Lane等人^[14]利用Fe-PNP钳型配合物催化CO₂氢化制甲醇, TON值高达590(120°C, 6.9 MPa, 32 h)。然而, CO₂氢化方法通常需要较高的温度或压力, 反应条件苛刻。

相比于CO₂氢化制备甲醇, CO₂硼氢化的反应条件比较温和, 而且廉价金属催化剂即能有效催化反应。2010年, Chakraborty等人^[15]利用PCP-Ni配合物催化儿茶酚硼烷(HBCat)还原CO₂生成甲醇, 常温常压条件下反应1 h, 甲醇的TON达到495。2016年, Aloisi等人^[16]使用[Cu(κ_3 -PhSi{OPPh₂})₃]I催化9-硼双环[3.3.1]壬烷(9-BBN)还原CO₂生成甲醇, TON最高达到66(60°C, 0.1 MPa CO₂, 24 h)。2017年, Hadlington等人^[17]利用锆(II)-锡(II)氢化物催化HBCat还原CO₂制备甲醇, 常温下TOF最高可达到1188 h⁻¹(0.2 MPa CO₂)。同年, Liu等人^[18]报道了PCP-Ni配合物催化CO₂与HBCat的反应, 常

引用格式: 王万辉, 刘平, 邱立春, 等. Cu配合物催化硼氢化钠还原CO₂制备甲醇. 科学通报, 2020, 65: 3438–3445

Wang W H, Liu P, Qiu L C, et al. Cu complexes-catalyzed reduction of carbon dioxide to methanol with NaBH₄ (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 3438–3445, doi: 10.1360/TB-2020-0052

温常压下生成甲醇的TOF最高可以达到 2400 h^{-1} 。2018年, Tamang和Findlater^[19]利用原位生成的Co配合物催化频哪醇硼烷(HBpin)还原 CO_2 的反应, 甲醇的TON达到300(50°C , 1 atm CO_2 , 15 h)。随后, Erken等人^[20]利用 $[\text{Mn}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{SiMe}_2)_2\text{NH}(\text{CO})_2\text{Br}]$ 配合物催化 CO_2 与HBpin反应, 90°C 条件下甲醇的TON达到883(1 atm CO_2 , 14 h)。当前, CO_2 硼氢化反应所采用的氢源大多为硼烷(BH_3)、HBCat、HBpin、9-BBN等昂贵的硼烷还原剂, 而且这些硼烷多为水氧敏感、易挥发易燃, 操作不便。2016年, Lu和Williams^[21]以价格低廉、常温下稳定的 NaBH_4 作为氢源, 利用含有卡宾配体的Ni配合物, 在常温下催化 CO_2 还原反应, TON可达到143000(336 h)。但卡宾类配体合成较为复杂, 制备困难。

本研究以CuI和二胺等廉价易得的金属和配体原位生成配合物催化剂, 采用廉价而稳定的硼氢化钠作为氢源, 实现了催化 CO_2 还原制备甲醇, 获得了良好的催化效果。并通过机理研究揭示了Cu配合物催化反应的进程。

1 实验

(i) 试剂。实验用水均为去离子水, 所用药品均为分析纯。 N,N,N',N' -四甲基乙二胺(TMED)、 N,N' -二甲基乙二胺、乙二胺、邻菲罗啉、联嘧啶、邻苯二胺、2,2'-联吡啶、咪唑、吡唑、硼氢化钠、碘化亚铜、溴化亚铜、氯化亚铜、六水合氯化钴、六水合氯化镍、四水合氯化亚铁、2-氨基吡啶、对甲基苯磺酰氯、 N,N' -羰基二咪唑、3-三甲基硅基-1-丙磺酸钠等购买于安耐吉试剂有限公司、阿拉丁试剂有限公司和迈瑞尔试剂有限公司。氢氧化钠、无水乙腈、氯仿、四氢呋喃、正己烷、乙醇、无水硫酸钠、二氯甲烷等购买于天津富宇精细化工、天津博迪化工股份有限公司和科密欧化学试剂有限公司。

(ii) 仪器。包括核磁共振波谱仪(AVANCE III HD500型)、气相色谱仪(Agilent Technologies 7820A)、岛津高效液相色谱仪。

(iii) CO_2 硼氢化反应的一般过程。25 mL反应管中, 加入0.02 mmol的金属无机盐。抽真空置换 CO_2 气体3次, 使反应体系充满 CO_2 。在 CO_2 的氛围下, 向反应管内添加1 mL 0.02 mol/L的配体溶液或0.02 mmol配体, 25°C 条件下搅拌2 min。向反应体系中添加0.2270 g(6 mmol)硼氢化钠、9 mL反应溶剂, 25°C 条件下搅拌反应12 h。停止反应后, 向反应体系中缓慢滴加1 mL 4 mol/L的盐

酸溶液, 搅拌1 h。添加85.5 μL (1 mmol)二氧六环或者39.8 μL (0.375 mmol)苯作为内标, 添加6 g无水硫酸钠除去反应体系内的水分。过滤反应液, 样品瓶中加入1 mL滤液, 并添加100 μL 2 mol/L的氢氧化钠溶液, 超声振荡2 min, 添加1 g无水硫酸钠除水, 用短硅胶柱层析过滤收集滤液。利用气相色谱或者 ^1H NMR检测滤液中的甲醇含量, 利用高效液相色谱或者 ^1H NMR检测反应液中的甲酸含量。

2 结果与讨论

2.1 金属的筛选

首先, 以TMED(L1, 图1)作为配体, 四氢呋喃(THF)作为溶剂, 考察了 $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、CuI、CuBr、CuCl、 $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等不同金属盐对 CO_2 碳硼氢化催化反应的影响, 反应结果见表1。空白实验的反应体系中生成了大量的甲酸, 这与Knopf和Cummins^[22]的研究结果相符, 在常温条件下 CO_2 能够自发地与硼氢化钠反应生成 $\text{NaBH}(\text{HCOO})_3$ 。与Lu和Williams^[21]的报道一致, 在不加催化剂的条件下发现硼氢化钠与 CO_2 也可以生成一定量的甲醇。当在反应体系中添加Fe、Co、Ni、Cu等金属配合物后(表1, 序号2~8), 气相色谱检测结果均显示有甲醇生成。CuI/TMED体系表现出明显的催化活性, 甲醇TON可以达到147, 收率为37%(表1, 序号2), 说明金属盐的种类对催化反应具有显著影响。分别以CuI、TMED单独作为催化剂时(表1, 序号9和10), 发现CuI、TMED均未表现出明显的催化活性, 说明在催化反应中起到催化作用的是CuI与TMED原位生成的配合物。随后, 对溶剂进行了筛选, 当以乙腈、二氧六环(表S1, 序号2、3)作为溶剂时, 均未表现出明显的催化活性。当以氯仿作为溶剂时(表S1, 序号4), 仅检测到1%的甲醇, 这可能是因为硼氢化钠在氯仿中溶解性差, 导致硼氢化钠不能与二氧化碳充分接触发生反应。最终选择THF作为反应溶剂。

2.2 配体的筛选

在筛选得到催化效果最优的金属盐之后, 对L1~L11等多种含氮单齿、双齿配体(配体结构见图1, L1~L9采购于萨恩化学技术(上海)有限公司, L10^[23]、L11^[24]通过简单合成制备)进行了筛选, 以探究配体的结构差异对 CO_2 的硼氢化催化反应的影响, 反应结果见表2。

图 1 催化反应所用 N,N' -双齿配体
Figure 1 N,N' -Ligands used in catalytic reaction

表 1 不同廉价过渡金属配合物催化 CO_2 硼氢化反应

Table 1 Hydroboration of CO_2 catalyzed by various cheap transition metal complexes

序号 ^{a)}	催化剂	甲醇含量 ^{b)} (mmol)	TON(甲醇)	甲醇产率 ^{d)} (%)	甲酸含量 (mmol)	TON(甲酸)
1	- ^{e)}	0.91 ^{c)}	- ^{f)}	11	10.9	545
2	CuI/TMED	2.94 ^{c)}	147	37	6.2	310
3	CuBr/TMED	1.41	71	18	6.9	345
4	CuCl/TMED	0.62	31	8	10.7	535
5	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /TMED	0.66	33	8	10.9	545
6	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /TMED	1.16	58	15	7.7	385
7	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ /TMED	0.99	50	12	10.6	530
8	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /TMED	0.40	20	5	11.1	555
9	CuI	0.74	37	9	10.0	500
10	TMED	1.10	55	14	10.7	535

a) 反应条件: 0.02 mmol 金属盐, 0.02 mmol TMED, 6 mmol NaBH_4 , 10 mL THF, $P(\text{CO}_2) = 1 \text{ atm}$, 25°C , 12 h; b) 甲醇含量由气相色谱检测得到; c) 甲醇含量经 ^1H NMR验证(图S1, S2); d) 以硼氢化钠用量为基准计算; e) 不使用催化剂; f) 因未使用催化剂, 无法计算TON

其中L1(TMED)、L2(N,N' -二甲基乙二胺)、L3(乙二胺)3种配体的给电子能力强弱顺序为L1 > L2 > L3. 而对比L1、L2、L3作为配体时二氧化碳还原生成甲醇的结果可以发现, 配体的给电子能力强弱对催化反应的影响较小(表2, 序号1、3、4). 配体L5、L6、L7均未表现出良好的催化活性, 催化反应的甲醇产率分别只有8%、10%、7%. 当以L8(联吡啶)作为配体时, 甲醇产率达到35%, 与L1、L2、L3作为配体时产率相

当. 当用胺甲基吡啶配体(L9)时, 催化效果一般. 在氨基上引入羰基和对甲苯磺酸基(L10、L11), 同样对催化剂的催化活性影响很小. 从催化效果较好的第1、3、4、9四组催化反应可以看出, 当反应体系中甲醇的产率增高时, 甲酸的含量会相应的降低. 这可能是由于在催化反应中, 甲酸还原转化为甲醇导致样品中甲酸含量减少. 从催化效果及成本考虑, 最终选用L1作为配体. 降低催化剂用量时, 催化产出没有降低. 当CuI/

表 2 具有不同配体的Cu(I)配合物催化CO₂硼氢化反应

Table 2 Hydroboration of carbon dioxide catalyzed by Cu(I) complexes with different ligands

$$\text{CO}_2 + \text{NaBH}_4 \xrightarrow[25^\circ\text{C, THF}]{\text{CuI/L}} \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCOOH}$$

序号 ^{a)}	配体	甲醇含量 ^{b)} (mmol)	TON(甲醇)	甲醇产率 ^{d)} (%)	甲酸含量(mmol)	甲酸(TON)
1	L1	2.94	147	37	6.2	310
2 ^{c)}	L1	3.15	315	39	8.8	440
3	L2	2.29	115	29	6.1	305
4	L3	2.65	132	33	5.8	290
5	L4	0.29	15	4	10.7	535
6	L5	0.66	33	8	10.6	530
7	L6	0.81	41	10	10.1	505
8	L7	0.53	27	7	8.9	445
9	L8	2.83	142	35	6.0	300
10	L9	0.93	47	12	9.4	470
11	L10	0.96	48	12	10.5	525
12	L11	1.08	54	14	9.2	460

a) 反应条件: 0.02 mmol CuI, 0.02 mmol配体, 6 mmol NaBH₄, 10 mL THF, P(CO₂) = 1 atm, 25°C, 12 h; b) 甲醇含量由气相色谱检测得到; c) 0.01 mmol CuI, 0.01 mmol L1; d) 以硼氢化钠用量为基准计算

TMED催化剂量为0.01 mmol时, 12 h后可以得到3.15 mmol甲醇, 甲醇产率为39%, 对应甲醇TON最高达到315(表2, 序号2)。

以CuI/TMED为催化剂, 分别考察了催化剂用量和反应时间对还原反应的影响(表S2)。结果表明增加催化剂用量对于提升甲醇产率作用不大。甲醇产率随时间的变化曲线如图2所示。从图中可以看出, 起始阶段甲醇的产率随时间延长而快速增加, 在12 h后, 甲醇的生成速率逐渐变缓。而产物中甲酸含量没有明显变化(表S2)。当反应24 h后, 甲醇产率最高达到47%。Lu和Williams^[21]的Ni配合物在相同条件下催化CO₂与硼氢化钠的反应, 在反应到18 h时甲醇的产率不足10%, 而甲醇产率达到40%时所需的反应时间超过100 h。与Lu和Williams^[21]报道的Ni催化剂相比, 该催化剂在相同条件下反应18 h时甲醇的产率达到43%, 具有更高的催化效率。

2.3 反应机理探究

为了探究催化反应机理, 利用原位红外光谱对THF溶液中CuI/TMED催化CO₂与NaBH₄的反应进行跟踪检测。每1 min扫描1次, 反应4 h后得到CO₂硼氢化反应原位红外跟踪谱图(图3)。从红外跟踪谱图中可以看出, 随时间有明显变化的红外吸收峰分别为1365、1454、1611、1686 cm⁻¹。这4个红外吸收峰分别对应CH₃O BX₃

图 2 甲醇产率随时间的变化曲线。反应条件: 0.02 mmol CuI, 0.02 mmol TMED, 6 mmol NaBH₄, 10 mL THF, P(CO₂) = 1 atm, 25°C
Figure 2 Time course of the catalytic CO₂ reduction. Reaction conditions: 0.02 mmol CuI, 0.02 mmol TMED, 6 mmol NaBH₄, 10 mL THF, P(CO₂) = 1 atm, 25°C

中的B-O伸缩振动红外吸收峰^[25]、CH₃O BX₃中的C-H不对称弯曲振动红外吸收峰^[25]、L1-Cu-O₂CH中甲酸根的C=O红外吸收峰^[26]和HCOO BX₃中甲酸根的C=O红外吸收峰^[22,26]。CH₃O BX₃中间体的发现说明在催化反应中硼发挥路易斯酸的作用^[27,28]。我们推测L1-Cu-O₂CH由HCOO BX₃与铜的氢化物中间体反应生成^[21]。

同时, 我们也利用核磁对机理进行了探究。在氘代

图 3 (网络版彩色)CO₂硼氢化反应原位红外跟踪谱图

Figure 3 (Color online) *In-situ* FTIR monitoring spectra of hydroboration of carbon dioxide

四氢呋喃(*d*-THF)溶剂中, 分别对原料TMED、TMED+NaBH₄、CuI/TMED+NaBH₄进行了¹H NMR检测, 谱图对比结果见图4. 对比图4(b)和(c), 发现BH₄⁻的积分面

积由0.33变为3.40(图S4, S5), 说明在CuI/TMED存在下, BH₄⁻在有机溶剂中的溶解度增加. 证明了BH₄⁻与Cu配合物发生了反应. CuI/TMED与NaBH₄混合物的谱图中

图 4 (网络版彩色)TMED(a)、TMED + NaBH₄(b)、CuI/TMED + NaBH₄(c)的¹H NMR谱图叠加对比图. 试剂用量: 0.2 mmol TMED、0.2 mmol NaBH₄、0.2 mmol CuI、0.5 mL *d*-THF

Figure 4 (Color online) Comparison of ¹H NMR spectrum of TMED (a), TMED + NaBH₄ (b) and CuI/TMED + NaBH₄ (c). Reagents: 0.2 mmol TMED, 0.2 mmol NaBH₄, 0.2 mmol CuI, 0.5 mL *d*-THF

图 5 CuI/TMED催化二氧化碳硼氢化反应的假设机理

Figure 5 Proposed mechanism for hydroboration of carbon dioxide catalyzed by CuI/TMED

TMED的出峰与图4(a)中TMED出峰对比, 向低场发生偏移(甲基向低场偏移0.15 ppm, 亚甲基向低场偏移0.08 ppm), 说明TMED与CuI配位。BH₄⁻的出峰也向低场发生偏移, 表明BH₄⁻与Cu/TMED配合物配位生成新的配合物^[29]。此外, 在3.48 ppm处观察到了铜氢化物的出峰^[30]。

根据以上实验结果及前人的研究^[29], 提出了CuI/TMED催化二氧化碳硼氢化反应的可能机理(图5)。首先, CuI与TMED配位生成配合物CuI/TMED, 随后配合物CuI/TMED与NaBH₄反应生成配合物II。配合物II能可逆地生成催化活性的中间体氢化物III。由于NaBH₄能够快速与二氧化碳反应生成HCOOBX₃, 在催化循环中, 氢化物III主要参与还原HCOOBX₃生成CH₃OBX₃。在此过程中, BX₃起路易斯酸的作用, 通过与甲酸根中的氧原子配位, 降低了甲酸根中碳原子上的电子云密度, 有利于氢化物III的负氢进攻甲酸根的碳原子, 从而

促进甲醇生成。

3 结论

本研究通过对金属盐和配体结构的筛选, 开发了一系列具有高催化活性的CO₂硼氢化反应催化剂: CuI/TMED、CuI/*N,N'*-二甲基乙二胺、CuI/乙二胺、CuI/联啉。这些催化剂在常温常压下, 即可实现催化二氧化碳与硼氢化钠高效转化为甲醇。对反应溶剂、时间、催化剂用量等条件进行了优化。以CuI/TMED作为催化剂时, 反应24 h, 甲醇产率最高达到47%; 催化剂用量为0.01 mmol时, 反应12 h, 催化反应的TON高达315。本研究首次报道了廉价Cu配合物催化硼氢化钠还原CO₂生成甲醇。同时利用原位红外和核磁手段对反应机理进行了探究, 提出了CuI/TMED催化硼氢化钠还原CO₂生成甲醇的机理。该研究对开发廉价高效的硼氢化还原CO₂催化体系具有启发意义。

参考文献

- Li Y N, Ma R, He L N, et al. Homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol. *Catal Sci Technol*, 2014, 4: 1498–1512
- Wang W H, Himeda Y, Muckerman J T, et al. CO₂ hydrogenation to formate and methanol as an alternative to photo- and electrochemical CO₂ reduction. *Chem Rev*, 2015, 115: 12936–12973
- Kar S, Kothandaraman J, Goeppert A, et al. Advances in catalytic homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol. *J CO₂ Util*, 2018, 23: 212–218
- Sordakis K, Tang C, Vogt L K, et al. Homogeneous catalysis for sustainable hydrogen storage in formic acid and alcohols. *Chem Rev*, 2018, 118: 372–433
- Huff C A, Sanford M S. Cascade catalysis for the homogeneous hydrogenation of CO₂ to methanol. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 18122–18125
- Rezayee N M, Huff C A, Sanford M S. Tandem amine and ruthenium-catalyzed hydrogenation of CO₂ to methanol. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 1028–1031
- Wesselbaum S, Vom Stein T, Klankermayer J, et al. Hydrogenation of carbon dioxide to methanol by using a homogeneous ruthenium-phosphine

- catalyst. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 7499–7502
- 8 Kothandaraman J, Goeppert A, Czaun M, et al. Conversion of CO₂ from air into methanol using a polyamine and a homogeneous ruthenium catalyst. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 778–781
 - 9 Sordakis K, Tsurusaki A, Iguchi M, et al. Carbon dioxide to methanol: The aqueous catalytic way at room temperature. *Chem Eur J*, 2016, 22: 15605–15608
 - 10 Chu W Y, Culakova Z, Wang B T, et al. Acid-assisted hydrogenation of CO₂ to methanol in a homogeneous catalytic cascade system. *ACS Catal*, 2019, 9: 9317–9326
 - 11 Schneidewind J, Adam R, Baumann W, et al. Low-temperature hydrogenation of carbon dioxide to methanol with a homogeneous cobalt catalyst. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 1890–1893
 - 12 Kar S, Goeppert A, Kothandaraman J, et al. Manganese-catalyzed sequential hydrogenation of CO₂ to methanol via formamide. *ACS Catal*, 2017, 7: 6347–6351
 - 13 Ribeiro A P C, Martins L M D R S, Pombeiro A J L. Carbon dioxide-to-methanol single-pot conversion using a C-scorpionate iron(II) catalyst. *Green Chem*, 2017, 19: 4811–4815
 - 14 Lane E M, Zhang Y, Hazari N, et al. Sequential hydrogenation of CO₂ to methanol using a pincer iron catalyst. *Organometallics*, 2019, 38: 3084–3091
 - 15 Chakraborty S, Zhang J, Krause J A, et al. An efficient nickel catalyst for the reduction of carbon dioxide with a borane. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 8872–8873
 - 16 Aloisi A, Berthet J C, Genre C, et al. Complexes of the tripodal phosphine ligands PhSi(XPPH₂)₃ (X = CH₂, O): Synthesis, structure and catalytic activity in the hydroboration of CO₂. *Dalton Trans*, 2016, 45: 14774–14788
 - 17 Hadlington T J, Kefalidis C E, Maron L, et al. Efficient reduction of carbon dioxide to methanol equivalents catalyzed by two-coordinate amido-germanium(II) and -tin(II) hydride complexes. *ACS Catal*, 2017, 7: 1853–1859
 - 18 Liu T, Meng W, Ma Q Q, et al. Hydroboration of CO₂ catalyzed by bis(phosphinite) pincer ligated nickel thiolate complexes. *Dalton Trans*, 2017, 46: 4504–4509
 - 19 Tamang S R, Findlater M. Cobalt catalysed reduction of CO₂ via hydroboration. *Dalton Trans*, 2018, 47: 8199–8203
 - 20 Erken C, Kaithal A, Sen S, et al. Manganese-catalyzed hydroboration of carbon dioxide and other challenging carbonyl groups. *Nat Commun*, 2018, 9: 4521–4529
 - 21 Lu Z, Williams T J. Di(carbene)-supported nickel systems for CO₂ reduction under ambient conditions. *ACS Catal*, 2016, 6: 6670–6673
 - 22 Knopf I, Cummins C C. Revisiting CO₂ reduction with NaBH₄ under aprotic conditions: Synthesis and characterization of sodium trimetaborohydride. *Organometallics*, 2015, 34: 1601–1603
 - 23 Belda O, Duquesne S, Fischer A, et al. Chiral bispyridylamide metal complexes as catalysts for the enantioselective addition of TMSCN to aldehydes. *J Organomet Chem*, 2004, 689: 3750–3755
 - 24 Klingele M H, Moubaraki B, Murray K S, et al. Synthesis and some first-row transition-metal complexes of the 1,2,4-triazole-based bis(terdentate) ligands TsPMAT and PMAT. *Chem Eur J*, 2005, 11: 6962–6973
 - 25 Servoss R R, Clark H M. Vibrational spectra of normal and B¹⁰-labeled methyl borate. *J Chem Phys*, 1957, 26: 1179–1184
 - 26 La Monica G, Ardizzoia G A, Cariati F, et al. Isolation of ionic products in the reaction of carbon dioxide with (tetrahydroborato)copper(I) complexes: Synthesis and reactions of [(biL)(Ph₃P)₂Cu][HB(O₂CH)₃] and [(biL)(Ph₃P)₂Cu][H₂B(O₂CH)₂] (biL = 1,10-phenanthroline, 3,4,7,8-tetramethyl-1,10-phenanthroline). *Inorg Chem*, 1985, 24: 3920–3923
 - 27 Bontemps S, Sabo-Etienne S. Trapping formaldehyde in the homogeneous catalytic reduction of carbon dioxide. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 10253–10255
 - 28 Huang F, Zhang C, Jiang J, et al. How does the nickel pincer complex catalyze the conversion of CO₂ to a methanol derivative? A computational mechanistic study. *Inorg Chem*, 2011, 50: 3816–3825
 - 29 Chakraborty S, Zhang J, Patel Y J, et al. Pincer-ligated nickel hydridoborate complexes: The dormant species in catalytic reduction of carbon dioxide with boranes. *Inorg Chem*, 2013, 52: 37–47
 - 30 Nguyen T A D, Goldsmith B R, Zaman H T, et al. Synthesis and characterization of a Cu₄ hydride cluster supported by neutral donor ligands. *Chem Eur J*, 2015, 21: 5341–5344

补充材料

图S1 CO₂硼氢化反应空白实验样品¹H NMR谱图

图S2 CuI/TMED催化CO₂硼氢化反应样品¹H NMR谱图

图S3 TMED的¹H NMR谱图

图S4 TMED+NaBH₄的¹H NMR谱图

图S5 CuI/TMED+NaBH₄的¹H NMR谱图

表S1 溶剂对CO₂硼氢化反应的影响

表S2 催化剂量和反应时间对二氧化碳硼氢化反应的影响

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “Cu配合物催化硼氢化钠还原CO₂制备甲醇”

Cu complexes-catalyzed reduction of carbon dioxide to methanol with NaBH₄

Wan-Hui Wang^{1,2*}, Ping Liu^{1,2}, Li-Chun Qiu^{1,2}, Jiasheng Wang^{1,2} & Ming Bao^{1,2}

¹ State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China;

² School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Panjin 124221, China

* Corresponding author, E-mail: Chem_wangwh@dlut.edu.cn

Carbon dioxide is one of the most important greenhouse gases and leads to serious global warming. Therefore, transformation of CO₂ to fuels such as methanol to establish methanol economy and mitigate CO₂ emission has attracted much more attention. Homogeneous hydrogenation of CO₂ to methanol is suffering from low catalytic activity and harsh reaction conditions. Although hydroboration of CO₂ to methanol can proceed under mild conditions, most of the hydrogen sources, such as BH₃, HBCat, 9-BBN, and HBpin, are expensive, sensitive to air, and difficult to operate. Development of efficient catalytic system with cheap catalyst and hydrogen source under mild conditions is highly desirable.

In this study, we developed a novel catalytic system using cheap Cu salts and *N,N*-bidentate ligands such as *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TMED), *N,N'*-dimethyl-1,2-ethanediamine, ethylenediamine, and 2,2'-bipyrimidine, as *in situ* catalysts to catalyze hydroboration of carbon dioxide to methanol. The influences of metal salts, anions, ligands, and solvents on catalytic reaction were examined. The optimized conditions were determined as: 0.02 mmol CuI, 0.02 mmol TMED, 6 mmol NaBH₄, 10 mL THF, *P*(CO₂) = 1 atm, 25°C. The results indicated that CuI/TMED, CuI/*N,N'*-dimethyl-1,2-ethanediamine, CuI/ethylenediamine, and CuI/2,2'-bipyrimidine could efficiently catalyze the reduction of carbon dioxide to methanol with sodium borohydride under ambient temperature and pressure. CuI/TMED (0.01 mmol) catalyst achieved a highest TON of 315 at 25°C under 1 atm CO₂ for 12 h. A high yield of 47% for methanol was obtained after 24 h when CuI/TMED was used as catalyst under optimal conditions. These results suggest that the *in situ* Cu catalyst is highly efficient for CO₂ reduction to methanol with NaBH₄.

To understand the reaction mechanism, a systematic study with *in-situ* FTIR and ¹H NMR were carried out. *In-situ* FTIR indicated generation of intermediates HCOOBX₃, CH₃OBX₃ (X = H, HCOO, MeO), and L-Cu-O₂CH. ¹H NMR spectra of TMED, TMED + NaBH₄, CuI/TMED + NaBH₄ in *d*-THF suggested that CuI and TMED form complex in THF and the *in situ* complex can coordinate BH₄⁻. A peak at 3.48 ppm for Cu hydride was also observed. Based on the experimental results and previous research results, we proposed a mechanism for hydroboration of carbon dioxide catalyzed by CuI/TMED. Boron-derived species (BX₃) is supposed to act as a Lewis acid that can activate formate by coordinating with carbonyl group and facilitate further reduction by Cu hydride to generate methanol.

This study developed efficient catalytic system for CO₂ reduction to methanol with NaBH₄ under mild conditions using cheap Cu metal and *N,N*-bidentate ligands. Mechanistic study provided insightful information for the catalytic process.

carbon dioxide reduction, sodium borohydride, methanol, Cu complex, *N,N*-bidentate ligand

doi: [10.1360/TB-2020-0052](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0052)