

# 二氧化碳的原位催化氢化反应

李雨浓<sup>①②</sup>, 何良年<sup>①\*</sup>

① 南开大学元素有机化学国家重点实验室, 天津化学化工协同创新中心, 天津 300071;

② 东北大学理学院分子科学与工程研究所, 沈阳 110819

\* 联系人, E-mail: heln@nankai.edu.cn

2014-11-21 收稿, 2014-12-24 接受, 2015-03-30 网络版发表

国家自然科学基金(21472103, 21121002)和教育部博士点基金(20130031110013)资助

**摘要** 二氧化碳(CO<sub>2</sub>)的吸收和封存技术是规模化减缓CO<sub>2</sub>排放的手段之一, 但其脱附、压缩、运输和储存过程中, 不可避免地消耗能量. 同时, CO<sub>2</sub>作为无毒无害、廉价易得的C<sub>1</sub>资源, 可代替传统羰基化试剂合成高附加值的化工产品. 因此, CO<sub>2</sub>“变废为宝, 高值化利用”的研究, 特别是将CO<sub>2</sub>还原为甲酸、甲醇等能源类产品, 具有重要科学意义及应用价值. 着眼于CO<sub>2</sub>吸收和资源化利用相结合的策略, 将CO<sub>2</sub>的吸收产物进行原位催化反应, 既可绕过脱附、压缩环节; 又可消除高压反应的不足、减少设备投入及节能降耗; 同时, 吸收过程中CO<sub>2</sub>分子得到活化, 有利于后续化学转化反应在低压温和条件下进行. 催化氢化反应在多种CO<sub>2</sub>资源化利用途径中具有重要意义和应用前景, 将CO<sub>2</sub>的吸收产物进行原位催化氢化反应能够成功获得甲酸、甲醇等重要的能源产品. 本文概括介绍了CO<sub>2</sub>的捕集方法及其化学转化为衍生物的路径, 总结了CO<sub>2</sub>氢化反应的催化体系和作用机制, 在此基础上, 重点讨论了CO<sub>2</sub>的原位催化氢化反应机理和最新进展.

## 关键词

碳捕集  
原位转化反应  
催化氢化反应  
甲酸  
甲醇  
资源化利用

二氧化碳(CO<sub>2</sub>)作为自然界碳循环的基本组分, 能够参与“二氧化碳-有机碳-碳酸盐”的循环, 是地球上分布最广、储量丰富的碳资源<sup>[1]</sup>. 然而, 近年来, 化石燃料的大量消耗直接导致大气中CO<sub>2</sub>的积累<sup>[2]</sup>. 虽然在自然界的碳循环中, 海水和生物质等能够以不同的形式吸收和固定CO<sub>2</sub>, 以维持整体碳平衡, 但目前CO<sub>2</sub>浓度已经超出地球本身的自我循环净化能力. 同时, 大片森林和草场被肆意砍伐和破坏, 植被面积锐减, 也直接导致自然界植物对CO<sub>2</sub>的吸收能力逐渐减小. 大气层中CO<sub>2</sub>含量由工业革命晚期的280 ppm(1 ppm = 1 μL L<sup>-1</sup>)增长到2009年的380 ppm<sup>[3]</sup>, 其持续增长带来了一系列环境和社会问题<sup>[4]</sup>. 一方面, 从环境和气候角度出发, 研究发现CO<sub>2</sub>的富集对全球变暖负有责任<sup>[5]</sup>, CO<sub>2</sub>成为主要的温室气体, 导致气候反常、海平面升高、土地沙漠化严重、稀有物

种濒临灭绝等现象; 另一方面, 碳氢化合物的过度消耗也导致能源日渐匮乏, 使全球陷入了能源危机<sup>[6]</sup>. 因此, CO<sub>2</sub>过度排放模式以及非持续性能源消耗已经引起了世界各国政府和科学界的广泛关注, 如何高效快捷、绿色、节能地处理CO<sub>2</sub>问题成为科学界研究的热点.

CO<sub>2</sub>的吸收和封存技术(carbon capture and storage/sequestration, CCS)是目前规模化处理CO<sub>2</sub>的最行之有效的手段之一, 尤为重要的是, CO<sub>2</sub>作为来源广泛、无毒无害、廉价易得的C<sub>1</sub>资源, 也能够代替传统碳源参与化学反应, 通过催化途径合成高附加值的精细化学品<sup>[7,8]</sup>. 事实上, CO<sub>2</sub>的分子模型是直线型, 为非极性分子, 碳原子最高氧化态为+4价, 整个分子处于能量最低状态; 由于其具有热力学稳定性和动力学的惰性(标准摩尔吉布斯自由能Δ<sub>f</sub>G<sub>m</sub><sup>0</sup> =

**引用格式:** 李雨浓, 何良年. 二氧化碳的原位催化氢化反应. 科学通报, 2015, 60: 1465-1487

Li Y N, He L N. *In situ* catalytic hydrogenation of carbon dioxide (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 1465-1487, doi: 10.1360/N972014-01252

-394.38 kJ mol<sup>-1</sup>), 表现出反应活性低的特点. 因此, CO<sub>2</sub>需要通过活化, 才能实现其转化反应. 该分子虽然整体为非极性分子, 但含有2个C=O双键, 其中羰基碳的缺电子性使碳作为亲电中心, 另外2个氧作为亲核中心, 故CO<sub>2</sub>分子中具备碳和氧的双活化位点, 使其活化成为可能<sup>[9]</sup>. CO<sub>2</sub>的活化方式可分为金属参与的配位活化<sup>[10]</sup>、Lewis酸碱的协同活化<sup>[11]</sup>、光电活化<sup>[12,13]</sup>、生物酶催化活化<sup>[14]</sup>和等离子体活化<sup>[15]</sup>等. 通常需要外加能量以及高效催化剂, 以克服热力学的能垒和动力学的障碍. 实际上, 可采用环氧化物、氮杂三元环化合物、含碳碳不饱和键化合物和金属有机化合物等高自由能化合物作为起始物, 硅烷、硼烷、氢气等具有强还原性的物质可用于CO<sub>2</sub>的活化和还原转化; 另一方面, 选取相对稳定的化合物(如环状碳酸酯、脲类化合物等)作为目标产物使CO<sub>2</sub>参与的反应朝生成稳定化合物的方向进行; 能量方面, 利用太阳能等可再生清洁能源, 也是实现CO<sub>2</sub>转化反应所需要考虑的策略之一(图1)<sup>[6,16]</sup>. 通过催化活化, 以CO<sub>2</sub>作为合成子成功地构建了C-O, C-N, C-C, C-M, C-H键产物, 制备脲类衍生物、有机碳酸酯、聚碳酸酯、噁唑啉酮、喹唑啉二酮、聚氨酯、氨基甲酸酯、异氰酸酯、丙烯酸酯、水杨酸等高附加值产品<sup>[17-21]</sup>.

二氧化碳的还原反应. 二氧化碳具有碳的最高氧化态, 若以CO<sub>2</sub>为碳源, 与氢气、氢硅烷、硼烷等还原剂反应, 通过还原过程构建C-H键, 在该还原过程中伴随着能量储存, 具有重要意义和广阔的应用前景. CO<sub>2</sub>的还原产物可分为化学品和燃料2大类, 主

要包括甲酸、甲醇、一氧化碳、甲烷、碳氢化合物、长链醇类、氮甲基化合物等(图S1)<sup>[6,22]</sup>.

甲酸, 俗名蚁酸, 是最简单的脂肪酸, 可以用作防腐剂、杀虫剂等, 在橡胶业和皮革业、纤维素、甜料加工工业中有重要应用<sup>[23]</sup>, 也是水煤气变换反应的关键中间体. 更重要的是, 甲酸可以作为一种液态储氢材料, 将能量储存起来. 将CO<sub>2</sub>还原为甲酸储存氢气, 通过甲酸分解释放氢气, CO<sub>2</sub>被认为起到了载体作用, 是一个理想的碳中性利用过程, 实现了可持续的能量循环<sup>[24]</sup>. 甲醇作为重要化工原料, 是多种物质的合成前体, 包括甲醛、甲酸、甲基叔丁基醚、乙酸和二甲醚等, 也可充当液体燃料、燃料电池添加剂等, 是一种燃料替代品, 广泛应用于汽车和航空领域<sup>[25]</sup>. 甲醇与甲酸类似, 也被誉为液态氢源, 便于氢的储存和运输. 2005年, 诺贝尔化学奖的获得者Olah<sup>[1,26-28]</sup>提出了“甲醇经济”的理念, 以实现从CO<sub>2</sub>到能源产品的循环构想. 醛基的反应活性较强, 研究发现CO<sub>2</sub>还原的产物也可以停留在醛类化合物的阶段, 用于生产甲醛<sup>[29]</sup>和芳基醛类<sup>[30]</sup>, 在木材加工工业、高分子合成工业以及纺织、防腐领域均有应用. 此外, CO<sub>2</sub>还可以用作甲基化试剂, 使CO<sub>2</sub>能够与亲核性含氮化合物反应获得氮甲基化产物, 具有重要工业应用<sup>[31-33]</sup>.

二氧化碳的捕集与原位催化反应. 目前, CO<sub>2</sub>浓度急剧增加带来的环境问题和能源危机不断加剧, 因此降低CO<sub>2</sub>的浓度十分必要. “CCS”——CO<sub>2</sub>的捕集和封存技术是当今大规模集中处理CO<sub>2</sub>、直接降低

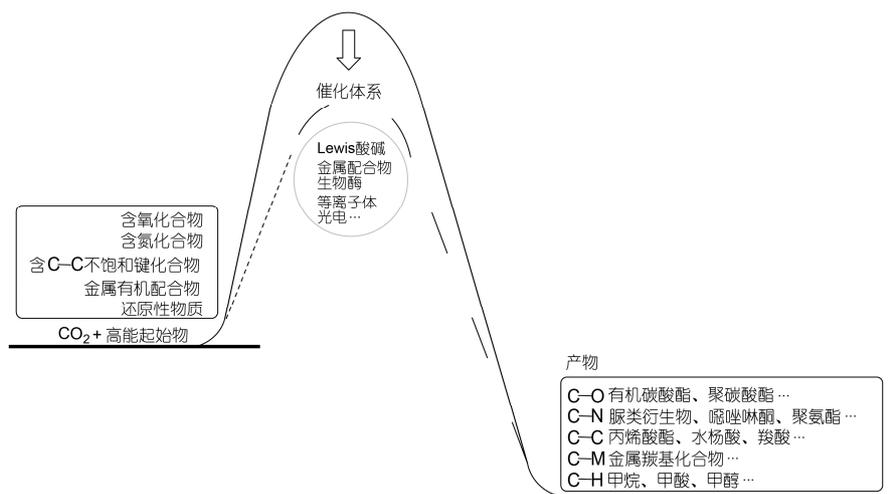


图1 CO<sub>2</sub>活化与转化反应的基本方法

Figure 1 CO<sub>2</sub> conversion with its activation

CO<sub>2</sub>排放量的最行之有效的手段之一, 该方法是从工业和能源相关的产业中吸收并分离CO<sub>2</sub>, 运输到储存地点, 将CO<sub>2</sub>长期与大气隔绝的过程. 通常在CO<sub>2</sub>排放到空气中之前, 利用吸收剂选择性地吸收CO<sub>2</sub>, 通过脱附使CO<sub>2</sub>释放并回收吸附剂, 再进行压缩并储存在地层或海洋深处. CCS策略中的吸收环节尤为重要, 烟道气的混合气体和天然气田的混合气体中的CO<sub>2</sub>是CCS技术的主要目标. 对于烟道气中CO<sub>2</sub>的吸收, 主要侧重N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>选择性分离, 烟道气的压力较小, 仅为0.1 MPa左右, CO<sub>2</sub>的浓度约占15%, 因此所选择的吸收剂要适用于低浓度环境和选择性分离<sup>[34]</sup>. 天然气田的主要成分为CH<sub>4</sub>, 其中CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>量超过40%, 因此选择性吸收也十分必要. 此外, CO<sub>2</sub>的分离温度有时需要高达250~450℃<sup>[35]</sup>, 对吸收剂的耐受性也提出了更高的要求.

传统的吸收方式是采用化学吸收体系, 具有代表性的化学吸收体系有醇胺水溶液吸收体系、固体碱吸收体系(如钾钠吸收法)、离子液体(ionic liquids, ILs)吸收体系、超强碱和质子供体吸收体系等. 在常规的化学吸收过程中始终遵循这样的基本原则: 即吸收剂中特定的碱性官能团与CO<sub>2</sub>发生化学反应, 使得CO<sub>2</sub>气体被吸收, 并伴随对C和O中心的活化. 而加热或鼓氮气的条件可以使CO<sub>2</sub>得到脱附, 以便后续的压缩储存, 同时吸收剂能够循环利用. 对于化学吸收过程, 吸收剂的经济性、吸收容量、吸收平衡时间、吸收剂的再生以及吸收体系的循环利用等因素都是考察吸收体系优劣的指标, 随着研究的深入, CO<sub>2</sub>的吸收体系取得了显著进展<sup>[9]</sup>.

尽管CCS技术已经成为集中处理大量CO<sub>2</sub>的有效手段, 科学和工业界也一直致力于对于吸收剂的经济性和吸收效果的改进, 但在CCS后续的脱附、压缩和运输过程中, 不可避免地需要大量的能量投入. 高成本以及能量消耗成为影响CCS工业实践的重要因素. 更为重要的是, 吸收剂通过对CO<sub>2</sub>的化学吸收可同时实现碳氧中心的活化, 形成氨基甲酸盐、烷基碳酸盐、氨基甲酸、环状碳酸酯等吸收产物. 物理吸收材料也会键联氨基等可与CO<sub>2</sub>分子相作用的官能团, 使物理吸收伴随着化学吸收的过程, 而化学吸收过程也可认为是在常压下对CO<sub>2</sub>气体活化的过程. 如果能够将CO<sub>2</sub>的吸收与资源化利用(carbon capture and utilization, CCU)相结合<sup>[36-39]</sup>, 即利用吸收的CO<sub>2</sub>作为反应的起始原料, 避免脱附、压缩等耗能过程,

使CO<sub>2</sub>经过吸收和预活化后原位催化和转化为高附加值的化学品、能源及材料, 实现原位催化反应过程. 改进吸收剂和吸收方法仅可在小范围内减少能量投入, 而该原位催化反应策略, 可以更大程度地节约CCS后续过程能耗. 同时, 该原位催化反应也避免了高压CO<sub>2</sub>参与反应时对设备的要求, 将CO<sub>2</sub>经固定、转化为高附加值的化学产品.

基于此理念, 本课题组<sup>[38]</sup>采用大位阻的氨基酸钠盐为CO<sub>2</sub>吸收剂, 使吸附过程停留在氨基甲酸阶段、实现1:1等摩尔吸收后, 利用该吸收产物为原料分别与炔丙胺和氮杂环丙烷类化合物进行原位催化反应, 高收率地制备高附加值的药物中间体噁唑啉酮(图2(a)).

另外, 本课题组<sup>[36]</sup>利用绿色廉价的聚乙二醇代替传统质子供体、构建了超强碱-质子供体体系, 吸收CO<sub>2</sub>后生成烷基碳酸盐. 利用该吸收产物作为碳源能够进行原位催化反应, 既可与氮杂环丙烷得到不同取代基的噁唑啉酮产物, 又可成功地实现直链和环状脲类化合物的合成, 并释放出聚乙二醇这个质子供体(图2(b)). 在随后的研究中, 为了避免使用强碱性物质带来的腐蚀性等弊端, 本课题组<sup>[40]</sup>采用邻苯二甲酰亚胺的钾盐这种弱碱、强亲核性化合物实现了对CO<sub>2</sub>的等摩尔吸收, 并将生成的氨基甲酸钾盐用于原位的催化转化反应, 实现了在室温、常压下以高于90%的收率合成不同取代基团和环外双键的噁唑啉酮类化合物(图2(c)), 该吸收体系和原位催化体系高效绿色, 具有潜在的应用价值.

在此基础上, 如果将CO<sub>2</sub>的还原反应, 尤其是催化氢化反应作为资源化利用的重要途径引入到CCU中来, 既可避免CCS技术后续的大量能耗, 又可在节能的同时获得燃料能源替代物, 如甲酸、甲醇、甲醛等, 将具有更重大的意义. 将吸收后的CO<sub>2</sub>作为投料参与反应, 也在反应前起到了预活化的作用, 促进还原反应的进行. 另外, 该原位催化氢化的策略也无需传统氢化反应中高压CO<sub>2</sub>的参与, 操作简单便捷. 该方法为C<sub>1</sub>资源的转化提供了新思路<sup>[6]</sup>.

## 1 气体CO<sub>2</sub>的氢化反应

### 1.1 甲酸的制备

甲酸的传统制备方法包括甲酸钠法、甲酸甲酯法(甲醇羰基合成法)和甲酰胺法等, 此类方法是采用

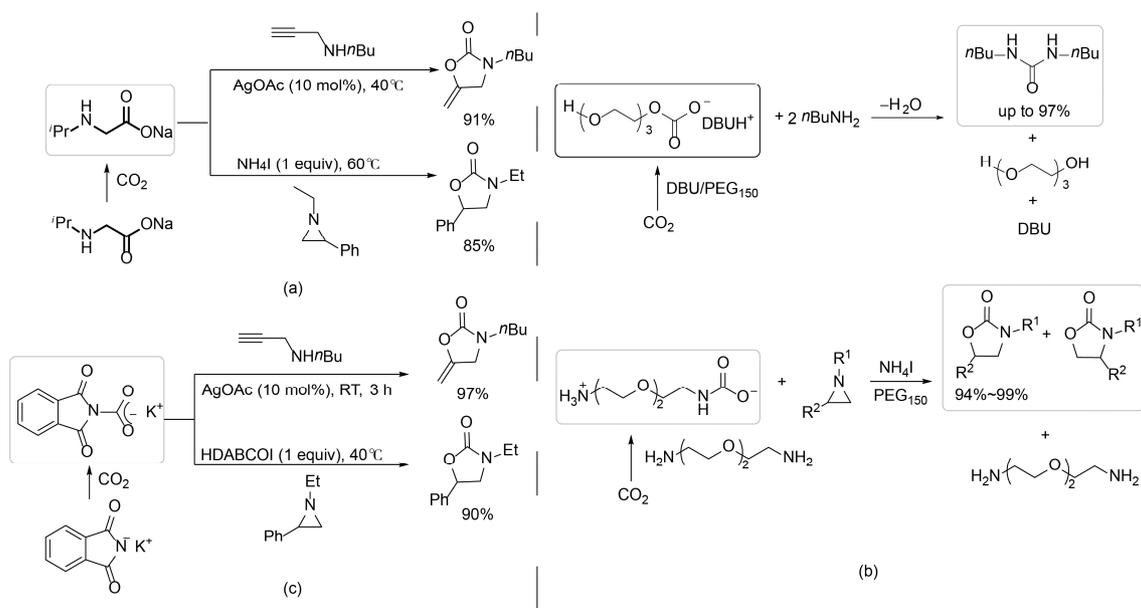
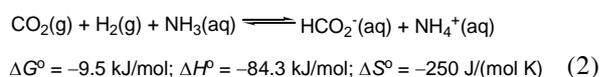
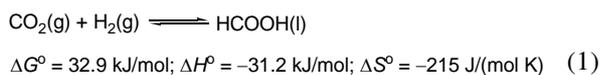


图2 CO<sub>2</sub>的原位催化反应。(a) 大位阻氨基酸钠盐的等摩尔吸附CO<sub>2</sub>; (b) 超强碱和质子供体吸收体系和(c) 邻苯二甲酰亚胺钾盐吸收CO<sub>2</sub>。  
**Figure 2** *In situ* conversion of the captured CO<sub>2</sub> to oxazolidinones or ureas via equimolar CO<sub>2</sub> capture by (a) amino acid salt with steric hindrance, (b) superbase/proton donor, and (c) potassium phthalimide system

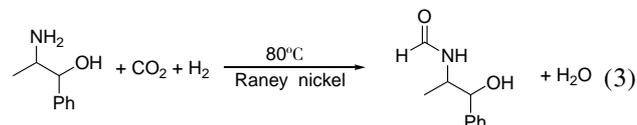
CO作为羰基源, 先由CO与NaOH生成甲酸钠, 或者与甲醇生成甲酸甲酯, 再进一步酸化或者水解得到。自20世纪90年代开始, 由绿色碳源CO<sub>2</sub>经过催化氢化得到甲酸及其衍生物的过程引起了研究界的兴趣<sup>[3]</sup>。这是一种原子经济性为100%的绿色途径, 也是对惰性分子CO<sub>2</sub>和小分子H<sub>2</sub>的活化和利用。在利用温室气体CO<sub>2</sub>的同时, 获得甲酸作为液态储氢材料, 在一定的催化条件下又可分解, 释放氢气实现能量循环(图S2)<sup>[41,42]</sup>。由反应的热力学常数可以看出(式(1)和(2)), CO<sub>2</sub>加氢生产甲酸是热力学受限过程, 因此通常加入有机或者无机碱捕获甲酸生成甲酸盐, 使反应平衡正向移动, 促进反应进行, 加入伯胺/仲胺则在一定条件下可脱水生成甲酰胺, 另外, 醇的加入也可以促进甲酸酯的生成。



与CO<sub>2</sub>的气固相催化氢化反应相比, 利用金属配合物均相催化CO<sub>2</sub>的氢化反应条件相对温和, 体系更为高效。

(i) Raney Ni催化体系。早在1935年, Farlow和Adkins<sup>[43]</sup>基于对氨基甲酸酯合成方法的修正而探索

了将CO<sub>2</sub>氢化为甲酸, 进一步形成甲酰胺的反应。反应在80 °C, Raney nickel催化下, 加入过量CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>, 使1-苯基-2-氨基-1-丙醇以55%的收率转化为甲酰胺。该过程中, CO<sub>2</sub>首先被还原成甲酸, 在伯胺和仲胺存在下发生酸碱反应得到甲酸盐, 当温度高于100 °C时, 甲酸盐即可脱水生成相应的甲酰胺:



(ii) Rh催化体系。Wilkinson催化剂RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>作为经典的CO<sub>2</sub>还原反应催化剂, 于1976年由Inoue课题组<sup>[44]</sup>首次引入到该反应中。Ezhova等人<sup>[45]</sup>研究发现, 铑膦配合物催化的CO<sub>2</sub>氢化反应可生产甲酸, RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NEt<sub>3</sub>)为活性前体, 会分解释放PPh<sub>3</sub>, 得到三苯基氧膦、金属铑和Rh(CO)<sub>2</sub>(OPPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>。催化活性与配体有关, 过量的PPh<sub>3</sub>可以抑制RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NEt<sub>3</sub>)的分解, 使之保持催化活性; 催化剂活性也很大程度上依赖于溶剂, 在二甲基亚砜(DMSO)或者MeOH等极性溶剂中催化剂效果较好。水作为质子供体和助催化剂, 可调控pH, 形成甲酸盐, 在一定程度上促进了CO<sub>2</sub>催化氢化反应的进行。因此, Gassner和Leitner<sup>[46]</sup>在[(Rh(Cod)Cl)<sub>2</sub>]和双齿膦配体Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>催化体系研究的基础上, 模仿烟道气吸收CO<sub>2</sub>的

方式,提出了水/胺体系中CO<sub>2</sub>的还原生成甲酸的反应,分别采用[(Cod)Rh( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub>/(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*m*-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>)<sub>3</sub>P, [(Cod)Rh( $\mu$ -H)]<sub>4</sub>/(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*m*-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>)<sub>3</sub>P, [(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*m*-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>)<sub>3</sub>P]<sub>3</sub>RhCl 3种水溶性的催化体系,可使反应在室温水相条件下进行,总压8 MPa, H<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>分压比为1:1时,并加入三乙胺或二甲胺,反应12 h后,产物甲酸的催化转化数(TON)达3439. 铈-膦配合物在体系中形成了铈氢化物作为活性组分[Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>Rh(H)],该中间体在苯中能够不受少量水的影响而稳定存在(图S3). 与上述体系的活性中心Rh(I)不同, Tsai和Nicholas<sup>[47]</sup>采用Rh(NBD)(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>BF<sub>4</sub>(NBD = 降冰片二烯)催化CO<sub>2</sub>的氢化反应,并利用红外吸收光谱和核磁共振检测到了活性组分Rh(III)氢化物[Rh(H)<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>S]BF<sub>4</sub>(S = H<sub>2</sub>O或四氢呋喃(THF))和Rh(III)的金属甲酸配合物的存在. 反应遵循CO<sub>2</sub>插入Rh(III)-H键、甲酸的还原消除、氢气对Rh(I)中心的氧化加成的循环机理(图S3)<sup>[47,48]</sup>.

(iii) Ru催化体系. 与Rh相比,金属Ru催化氢化反应更高效,在CO<sub>2</sub>还原反应中得到更广泛应用. 自K[Ru(III)-(EDTA-H)Cl]·2H<sub>2</sub>O的催化CO<sub>2</sub>还原反应后<sup>[49]</sup>,钌乙腈金属配合物和钌-烷基膦配合物的应用极大提高了甲酸的TON. 其中, RuCl<sub>2</sub>[P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>在超临界CO<sub>2</sub>(scCO<sub>2</sub>)体系中可使TON达到370000<sup>[50]</sup>. 在Ru催化体系中,CO<sub>2</sub>插入Ru(II)-H键成为决速步骤<sup>[51]</sup>,其催化循环与Rh催化路径大体一致.

由于CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>反应生成甲酸是可逆反应. 因此,

体系中需加入无机或有机碱稳定生成的甲酸,来促进反应平衡向右进行,加入三级胺,可形成酸碱加合物甲酸盐,便于甲酸的分离. 韩布兴课题组<sup>[52]</sup>首先报道了采用三级胺功能化的碱性ILs(**1**, **2**)作为碱,以硅胶负载的钌配合物为非均相催化剂(“Si”-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH(CSCH<sub>3</sub>)-RuCl<sub>3</sub>-PPh<sub>3</sub>)<sup>[53]</sup>,在水溶液中高活性、高选择性地实现CO<sub>2</sub>的催化氢化反应. 该体系最大的优点为:碱性ILs可以固定生成的甲酸,而在一定温度下甲酸又被释放(图3),且催化剂和碱性ILs可进行回收利用,体系循环使用5次后,活性基本没有降低. 此外,双官能团化的碱性IL **2**效果更佳<sup>[54]</sup>. 为了实现体系的连续循环利用, Leitner课题组<sup>[55]</sup>将催化剂和氨基功能化的IL作为固定相,在scCO<sub>2</sub>流动氛围中实现还原过程. 不断循环的scCO<sub>2</sub>气流既作为反应物,同时作为流动萃取相,反应后采用加热加压的方式得到纯品甲酸.

(iv) Ir催化体系. H<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>在气相状态下反应得到液体甲酸的反应,其吉布斯自由能为+33 kJ mol<sup>-1</sup>,该反应不能自发进行. 各反应物在水溶液的条件下可使得反应的标准吉布斯自由能降低到负值(25℃, -4 kJ/mol),促进反应进行. 铱金属催化体系极大地提高了CO<sub>2</sub>在水相体系中还原效率,具有高效性和可控性的特点. 2009年, Nozaki课题组<sup>[56]</sup>采用PNP-Ir(III)螯合型氢化物催化CO<sub>2</sub>的氢化反应. 该PNP型螯合三齿配体有很强的供电子效应,使甲酸的TON可达3500000,催化转化频率(TOF)为150000

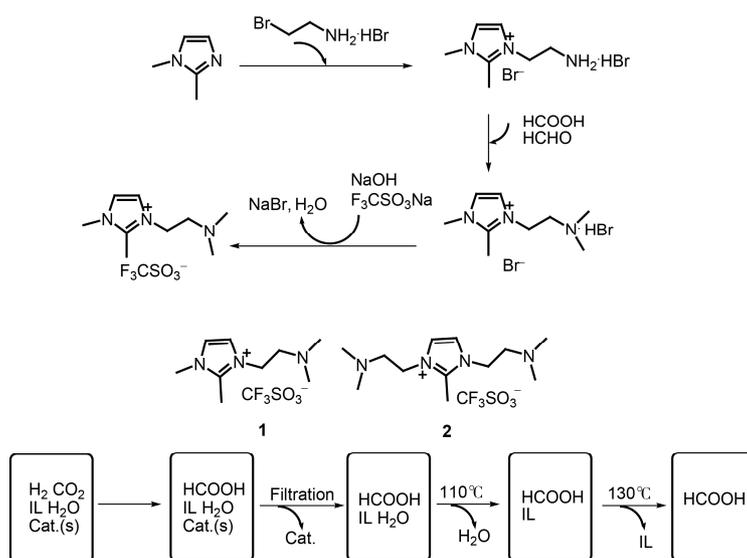


图3 功能化碱性ILs制备及其应用于CO<sub>2</sub>的催化氢化反应

Figure 3 The preparation of amino-functionalized ionic liquids and its application in CO<sub>2</sub> hydrogenation

$\text{h}^{-1}$ , 是目前报道的最高效的催化体系. 通过 $^1\text{H}$  NMR和 $^{13}\text{C}$  NMR检测发现, 配合物 $\mathbf{3}$ 在 $\text{KOH}$ 水溶液,  $0.1\text{ MPa CO}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ 环境下迅速与配合物 $\mathbf{4}$ ( $\delta\text{H } 7.88$ ,  $\delta\text{C } 168$ )建立平衡, 还原消除获得甲酸根, 同时发生了去质子化和芳构化作用得到铱的二氢化物 $\mathbf{5}$ , 氢气的氧化加成得到化合物 $\mathbf{3}$ , 完成催化循环. 作者认为是三齿的PNP型整合配体的去质子化作用促使了该反应高效地进行(图4).

随着对 $\text{CO}_2$ 催化氢化反应研究的深入, Hazari课题组<sup>[57]</sup>发展了一个简单模型来预测热力学支持的 $\text{CO}_2$ 插入 $\text{Ir(III)}$ 金属氢化物的全过程. 该铱氢化物是 $\text{CO}_2$ 氢化反应中最为活泼的水溶性催化剂,  $\text{CO}_2$ 插入到 $\text{Ir-H}$ 键过程通常是不易发生的, 但由于该催化剂设计的第2配位层存在氢键供体, 在氢键作用下, 可分离出 $\text{CO}_2$ 插入后形成的铱甲酸盐中间体, 而后经过氢气对配位的甲酸盐进行取代, 重新形成了铱的三氢化合物, 该取代步骤为整个催化循环的决速步骤, 这与Nozaki推测决速步骤相一致<sup>[56]</sup>. 然而, 这个过程不能排除胺上去质子化, 形成了氨基化合物, 随即释放甲酸根的路径(图4)<sup>[57,58]</sup>.

在 $\text{CO}_2$ 氢化反应的催化体系中, 磷的强配位作用不可或缺. 然而, 2007年, Himeda等人<sup>[59]</sup>报道了铱的氮配位配合物用于 $\text{CO}_2$ 的催化氢化反应, 邻菲罗啉作为供电子配体加速了 $\text{CO}_2$ 氢化反应的进行, 同时能够调节催化活性和催化剂的水溶性, 进而实现了均相催化剂的回收利用. 作者设计了由邻菲罗啉酚羟基脱质子得到的氧负离子, 其具有很强的供电性和极性, 促进了反应的进行. 在 $6\text{ MPa}$ ,  $120^\circ\text{C}$ 条件下甲酸的TON可达222000, TOF为 $42000\text{ h}^{-1}$ . 反应结束以后,

由于酸碱条件的改变, 该催化剂可以在水体系中沉淀下来, 便于分离回收, 循环利用4次仍旧能保持很高的催化活性. 该体系提供了铱催化的高效水相体系, 实现了均相催化的循环利用(图S4).

(v) 非贵金属催化体系. 采用铁、锌、镁等非贵金属催化剂代替贵金属钌、铱、铑等, 是金属催化领域的一个长期目标. 早在1978年, 铁的羰基氢化物 $[\text{N}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ ,  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ 催化 $\text{CO}_2$ 生成甲酸酯的氢化反应已有报道<sup>[60]</sup>, 然而收率非常低. 进入2000年后, 在简单易得的无机金属盐类包括铁盐 $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ 催化下, 采用一釜多反应器的特殊装置, 通过组合筛选无机金属盐/配体体系实现了铁催化的 $\text{CO}_2$ 氢化反应<sup>[61]</sup>. Beller课题组<sup>[62]</sup>从生物催化的角度出发, 尝试 $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /四齿的膦配体 $\text{PP}_3(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3)$ 催化 $\text{CO}_2$ , 碳酸氢盐的氢化反应, 生成甲酸盐、烷基甲酸酯和甲酰胺等. 在反应温度为 $80\text{--}100^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2$ 与 $\text{CO}_2$ 压力分别为 $6$ 和 $3\text{ MPa}$ 时, 反应 $20\text{ h}$ 得到了收率 $77\%$ 的甲酰胺, 最高TON可达 $727$ . 原位高压核磁共振波谱和单晶X射线衍射分析证明在该反应过程中形成了铁氢配合物 $[\text{FeH}(\text{PP}_3)]\text{BF}_4$ 和 $[\text{FeH}(\text{H}_2)(\text{PP}_3)]\text{BF}_4$ (图S5), 发现铁盐与多齿膦配体催化剂可原位形成活性中心, 简化了催化体系, 提高了铁催化氢化反应效率.

在非均相催化体系中, 铜基催化剂促进的 $\text{CO}_2$ 氢化反应已具备成熟工艺和广泛应用<sup>[63,64]</sup>. 2012年, Baba课题组<sup>[65]</sup>首次采用原位形成的铜氢化物进行均相 $\text{CO}_2$ 的硅氢化反应. 由于铜金属中心对于氢气的活化作用不佳, 因此采用硅烷作为氢源, 以 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

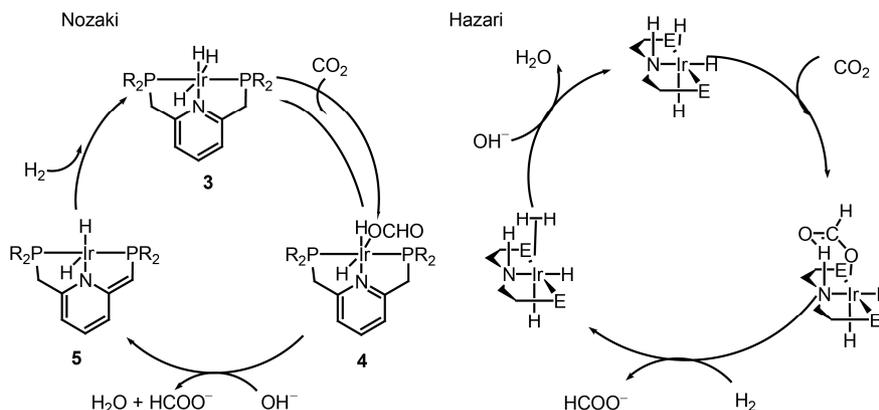


图4 Nozaki和Hazari的Ir(III)催化氢化模型和循环机理比较  
 Figure 4 Nozaki's vs. Hazari's catalytic cycles

和双齿膦配体(1,2-双(二苯基膦)苯, dppb)为催化剂,在常压CO<sub>2</sub> 60℃条件下可生成甲酸硅酯类化合物,进一步水解以得到95%收率的甲酸(TON = 8100).此外,具有活泼氢的还原剂硼烷也有报道,反应条件也趋于温和,在Cu-NHC的催化下,利用常压CO<sub>2</sub>,在35℃时即可得甲酸硼酯类化合物,酸化后可得到甲酸(图S6)<sup>[66]</sup>.

钴金属配合物通常适用于光条件下CO<sub>2</sub>的催化氢化反应,利用共轭氮配体与钴中心配位形成的配合物作为光敏剂<sup>[67]</sup>.然而Linehan课题组<sup>[68]</sup>根据负氢的性质( $\Delta G_{\text{H}^-}$ )和酸性(pKa)规律,设计了Co(dmpe)<sub>2</sub>H(dmpe = 1,2-双(二甲基膦)乙烷)用于CO<sub>2</sub>的催化氢化合成甲酸.理论分析发现金属氢化物的键能要符合生成甲酸盐的键能,并推测催化过程是经过钴二氢配合物的过程,且金属二氢化物的酸性与产物相匹配.若在室温常压下,催化转化效率可达3400 h<sup>-1</sup>.

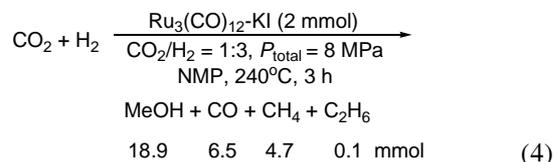
(vi) 有机小分子催化体系. 有机小分子催化的CO<sub>2</sub>还原反应也得到了迅速发展, Cantati课题组<sup>[69]</sup>提出了非金属催化CO<sub>2</sub>的硅氢化反应,强碱1,5,7-三叠氮双环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)或者氮杂环卡宾(NHC)可作为催化剂,以二级胺捕捉生成的甲酸.反应在无溶剂条件下能够得到100%收率的甲酰胺.通过DFT理论计算,作者认为TBD活化了CO<sub>2</sub>,与之形成了拓扑结构的加合物,该加合物易与氢硅烷作用,促进还原反应的进行. TBD等强碱虽然可活化CO<sub>2</sub>,但并不是一个理想的活化氢硅烷的亲核试剂, NHC作为有机小分子催化剂能够催化多种硅烷参与的反应,成功地构建了Si-H, Si-O和Si-CN键<sup>[70]</sup>,因此, NHC对CO<sub>2</sub>和硅烷具有双活化作用<sup>[71]</sup>. NHC的应用大大扩展了

底物范围,不仅得到了烷基胺的甲酰化产物,也实现了苯胺、亚胺、脞、胂的甲酰化<sup>[72]</sup>.

## 1.2 甲醇的制备

CO<sub>2</sub>非均相催化法制备甲醇已经实现了工业化生产,催化剂经历了从铜锌基到镍、钯、金、银、钼基催化剂的发展过程<sup>[73]</sup>.然而,非均相体系反应条件苛刻,高温高压对设备要求高,且甲醇收率和选择性低.均相催化CO<sub>2</sub>的氢化反应为甲醇,具有催化效率高、反应条件温和等优势,在甲醇制备领域颇具吸引力.

(i) Ru催化体系. 基于均相金属催化剂的特点, Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>-KI体系首次实现了CO<sub>2</sub>到甲醇的均相催化过程,副产物为CO和甲烷(式(4), NMP = *N*-甲基吡咯烷酮)<sup>[74]</sup>.反应中CO<sub>2</sub>先被还原为CO,再进一步还原为甲醇,甲醇可继续发生还原反应得到甲烷.在该体系中,碘离子可稳定中间体,加入适量的KI不仅能够抑制副产物甲烷的生成,同时也有利于提高该体系的稳定性,即使在高温下催化体系仍然没有沉淀.



钌配合物的发展促进了氢化反应研究,直到2012年,金属钌配合物(Triphos)Ru-(TMM)(7)/有机酸双三氟甲烷磺酰亚胺配合使用,在相对温和条件下将CO<sub>2</sub>还原为甲醇(图5), TON突破了221.配合物7在有机酸作用下生成含有Ru-H键的活性中间体8.同时,核磁共振波谱证实反应中有少量的甲酸、甲酸乙

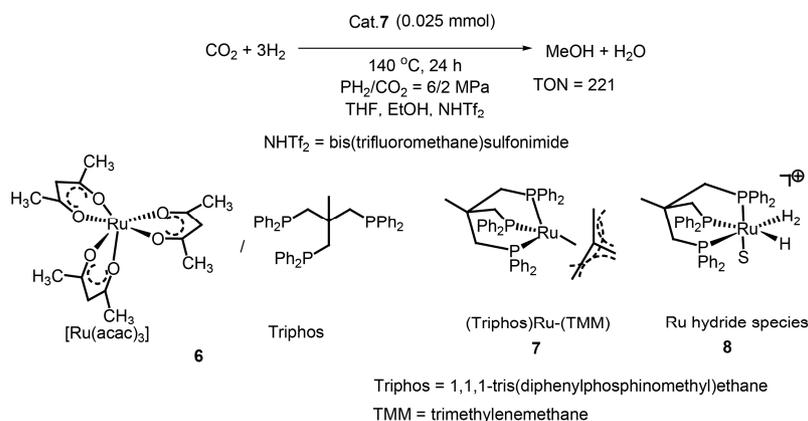


图5 (Triphos)Ru-(TMM)配合物的均相催化体系

Figure 5 The homogeneous hydrogenation of CO<sub>2</sub> catalyzed by (Triphos)Ru-(TMM) complex

酯和甲酸甲酯生成, 推测反应可能经过甲酸、甲酸酯的路径得到甲醇<sup>[75]</sup>.

(ii) Ni催化体系. 贵金属催化剂因其制备较复杂、成本较高, 在应用上具有一定局限性. 管海荣课题组<sup>[76-78]</sup>对非贵金属镍催化体系进行了系统研究, 因Ni(II)金属的活性要低于Ru(II), 镍的氢化物需要预先制备, 可喜的是他们成功开发了PCP型螯合镍氢化物应用于甲醇合成.

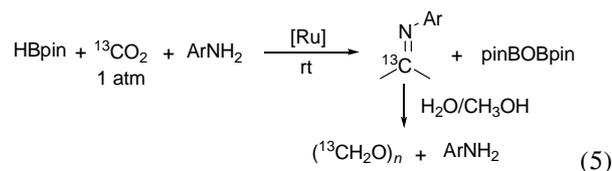
PCP-Ni(II)氢化物是由CIP(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, 4-二甲胺基吡啶为起始原料制备<sup>[78]</sup>. Ni的氢化物 $\mathbf{9}$ 可以在室温下快速与CO<sub>2</sub>作用形成甲酸镍配合物 $\mathbf{10}$ <sup>[76]</sup>, 还原剂HBcat(catecholborane, 儿茶酚硼烷)提供氢源, 核磁共振检测发现 $\delta$ H3.34新信号以及同位素标记法检测到<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>Obcat均表明甲醇前体的形成(图6(a))<sup>[79]</sup>. 甲醇前体进一步水解得到甲醇(图6(b)). 另外, catBOBcat作为副产物易在C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>溶液中析出. 该催化体系所需反应条件比较温和, 在室温常压条件下TOF可达495 h<sup>-1</sup>. 机理研究进一步发现金属镍催化剂在4倍硼烷的存在下, 经过HCOOcat, HCHO和CH<sub>3</sub>Obcat的形式将CO<sub>2</sub>逐步还原为甲醇<sup>[76]</sup>.

(iii) 有机小分子催化. 在CO<sub>2</sub>的还原反应中, 负氢供体比氢气更活泼<sup>[80]</sup>. NHCs是重要有机小分子催化剂和配体, NHC不仅能活化CO<sub>2</sub>形成咪唑羧酸盐(酯)<sup>[81]</sup>, 且更易活化负氢供体氢硅烷的Si-H键. 以NHC作为催化剂, 以硅烷作为氢源, 能在温和条件下将CO<sub>2</sub>还原为甲醇<sup>[82]</sup>. 此外, 该反应还适用于还原空气中的CO<sub>2</sub>, 并且催化效率高于过渡金属配合物,

甲醇的收率高达90%以上. 具有空间位阻的路易斯酸碱加合物“受阻的路易斯酸碱对(FLP)”, 因其对氢气的活化作用, 也可用于催化氢化反应<sup>[83,84]</sup>. 除H<sub>2</sub>之外, FLP还可活化CO<sub>2</sub>分子, TMP/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>作为经典的FLP先活化氢气, 使氢气发生异裂, 进而在低压下(0.1~0.2 MPa)完成CO<sub>2</sub>到甲醇的转化<sup>[85]</sup>.

### 1.3 甲醛的制备

甲醛因其性质活泼, 常以中间体的形式存在于CO<sub>2</sub>的还原过程. 近期, Bontemps等人<sup>[29]</sup>在CO<sub>2</sub>的硼氢化反应中成功获得甲醛. 采用钌的多氢化合物[RuH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]作为催化剂, 频那醇硼烷(HBpin)为还原剂, 首先形成甲酸硼酯pinBOCHO, 再被硼烷氢化, 形成甲醛和pinBOBpin, 进而生成甲醇前体. 然而在氢化前采用伯胺捕获生成的甲醛可得到亚胺, 亚胺水解或者醇解得到多聚甲醛和胺类产品, 这样实现以CO<sub>2</sub>还原得到稳定的甲醛产物:



### 1.4 氮甲基化产物的制备

除了甲酸、甲醇、烃类、长链醇类等化合物外<sup>[22]</sup>, 氮甲基化产物也可以通过CO<sub>2</sub>的深度氢化而获得<sup>[69]</sup>. 传统氮甲基化途径是以碘甲烷、原酸酯, 或者碳酸二甲酯、甲醛、甲酸作为C<sub>1</sub>资源通过Eschweiler-Clark

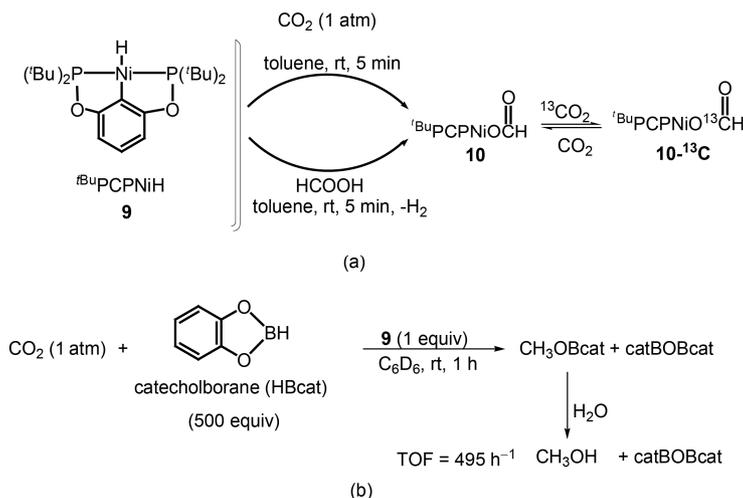
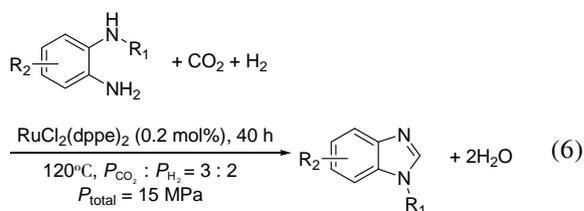


图6 PCP-Ni(II)氢化物催化的CO<sub>2</sub>硼氢化反应  
Figure 6 The PCP-Ni(II) hydride-catalyzed hydroboration of CO<sub>2</sub>

还原烷基化反应制备得到<sup>[86,87]</sup>. 2013年, 人们开始探索以CO<sub>2</sub>作为起始原料, 将伯胺、仲胺转化为三级胺的氮甲基化反应<sup>[32,88,89]</sup>. 以Zn-NHC的配合物作为催化剂, 在100°C下反应20 h可得到CO<sub>2</sub>的6电子还原脱氧产物, 使CO<sub>2</sub>的碳中心转化为甲基(图S7)<sup>[88]</sup>. 钌的配合物[RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub>]外加配体二金刚烷基正丁基膦(BuPAD<sub>2</sub>)构成的催化体系也在该反应中得到应用, 可以实现23种含氮底物的甲基化, 并且收率可达61%~99%. 经过初步的机理探究发现该反应可能经历2种路径: (1) CO<sub>2</sub>首先被催化氢化为甲酰胺, 进而酰胺的C=O键被深度还原; (2) CO<sub>2</sub>与胺作用形成了氨基甲酸盐, 脱水后得到脲, 脲类化合物被进一步催化氢化得到产物<sup>[32]</sup>.

曾经在CO<sub>2</sub>催化氢化生产甲醇的均相体系中起作用的[Ru(triphos)(TMM)]配合物也可应用于氮甲基化反应<sup>[31]</sup>. 有机酸作为助催化剂, 使单甲基化、双甲基化均能够一步进行. 另外, 底物拓展到不对称的二烷基胺, 可得到较高氮甲基化收率. Cantat课题组<sup>[90]</sup>采用类似的多齿膦配体, 实现了铁(Fe(acac)<sub>2</sub>/PP<sub>3</sub>)催化的CO<sub>2</sub>氢化氮甲基化反应, 反应具有一定的化学选择性, 对酮和酯的兼容性强, 甚至可以在100°C时, 实现苯胺的甲基化反应. 传统的合成苯并咪唑的方法主要是高温或者微波条件下采用1,2-邻苯二胺和甲酸、甲醛等缩合得到. 刘志敏课题组<sup>[33]</sup>进一步拓展了经CO<sub>2</sub>催化氢化的氮甲基化反应, 采用CO<sub>2</sub>作为碳源, 在RuCl<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>的催化作用下, 于邻苯二胺的氮上引入1个碳片段, 一步法合成了苯并咪唑类化合物(式(6)). 研究表明, 可排除2-羟基苯并咪唑为反应中间体的可能, 检测到了甲酸中间体的存在; 推测CO<sub>2</sub>经过催化氢化反应先形成甲酸中间体, 进一步与邻苯二胺反应得到酰胺, 最后脱水得到产物.



## 2 CO<sub>2</sub>温和条件下的原位催化氢化反应

### 2.1 CO<sub>2</sub>的捕集

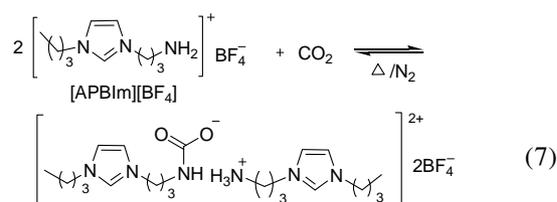
#### 2.1.1 化学捕集方法

CO<sub>2</sub>的捕集是CCS的第1步和关键环节, 也是CO<sub>2</sub>

原位反应的基础和前提. 基于CO<sub>2</sub>弱酸性, 采用碱性物质对其进行化学捕集, 其特定的碱性官能团与CO<sub>2</sub>发生化学发应, 使得CO<sub>2</sub>气体被吸收转化, 并伴随对C, O中心的活化.

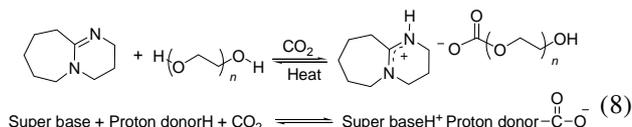
早期发展的无机碱液和有机液胺化学吸收法(图S8), 因其具有CO<sub>2</sub>的处理量大、操作简单等优势, 已经作为成熟的吸收方法应用于工业生产<sup>[91]</sup>. 但是, 无机碱液吸收CO<sub>2</sub>时, 脱附需要较高温度<sup>[92]</sup>, 吸收剂再生困难, 腐蚀仪器设备; 有机胺水溶液作为化学吸收剂, 其本身性质不稳定、易挥发、损失大、易造成二次污染, 大量耗能.

廉价易得、稳定性好、可循环利用成为开发吸收剂的目标. ILs在催化、材料等领域均有广泛应用, 氨基功能化的ILs可用于CO<sub>2</sub>的吸收, 同样也是2 mol氨基吸收1 mol CO<sub>2</sub>的吸收模式(式(7))<sup>[93]</sup>, ILs也可作为溶剂进行物理吸收<sup>[94]</sup>.



阴离子为氨基酸型ILs也可用于CO<sub>2</sub>的吸收, 阳离子多采用季铵盐、季磷盐或者咪唑. 阴离子提供化学吸收CO<sub>2</sub>的位点, 阳离子则调节IL的黏度, 实现物理吸收和化学吸收相结合. 本课题组<sup>[38]</sup>则采用大位阻的氨基酸钠盐作为一种离子型吸收剂, 利用二缩三乙二醇络合钠离子的特性, 使阴离子裸露, 提供吸收位点; 又由于大位阻基团的作用, 使得吸收产物能停留在氨基甲酸阶段, 巧妙地实现了对CO<sub>2</sub>的1:1等摩尔吸附, 突破了常规IL吸收2:1的吸收模式, 显著提高吸收容量与效果(图S9).

“超强碱和质子供体”体系以Jessop“溶剂开关”理论为基础, 超强碱夺得质子, 使得质子供体与CO<sub>2</sub>反应生成烷基碳酸盐. 本课题组<sup>[36]</sup>采用绿色廉价的聚乙二醇代替传统质子供体(式(8)), 同时也可调节体系黏度和对CO<sub>2</sub>的亲和能力, 提高对CO<sub>2</sub>的吸收作用. 吸收剂无需经过复杂的合成. 将吸收的CO<sub>2</sub>原位进行催化反应, 可获得高附加值的精细化学品.



目前除了以上溶剂型的吸收体系外, 科学界也开发了多种固体吸收剂, 包括基于物理吸附原理的分子筛、活性炭等多孔材料, 还有属于化学吸收范畴的吸收材料如: CaO, MgO, Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>以及类水滑石化合物等. 金属有机框架(metal-organic framework, MOF)材料和有机/无机杂化材料也可作为优良的CO<sub>2</sub>吸收剂<sup>[95]</sup>. 随着研究深入, 聚合物膜类、液体薄膜、选择性透过膜和混合基质膜等膜材料也成为新兴的吸收策略<sup>[9]</sup>, 极大地提高了CO<sub>2</sub>的吸收容量和吸收选择性.

### 2.1.2 CO<sub>2</sub>衍生物

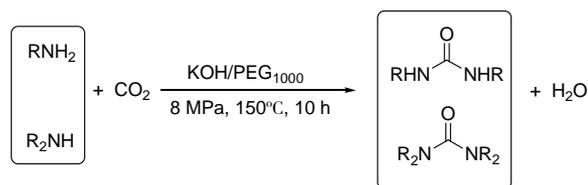
除化学捕集方法外, CO<sub>2</sub>可被化学固定为其衍生物. 通过催化活化方法, CO<sub>2</sub>作为合成子成功地构建了C-O, C-N, C-C键等产物作为其衍生化产物, 如脲类化合物、有机碳酸酯、聚碳酸酯、噁唑啉酮、喹唑啉二酮、聚氨酯、氨基甲酸酯、异氰酸酯、丙烯酸酯、水杨酸、羧酸、酰胺等高附加值产品<sup>[17-21]</sup>. 以CO<sub>2</sub>为原料通过化学转化反应形成CO<sub>2</sub>衍生物的过程也可认为是CO<sub>2</sub>进行化学捕集和固定过程.

噁唑啉酮类化合物在药物领域具有广泛的应用, 可用作抗菌剂、肌肉松弛剂、5-羟色胺受体激动剂等. 本课题组<sup>[96]</sup>设计了聚乙二醇负载的溴化季铵盐 PEG<sub>6000</sub>(NBu<sub>3</sub>Br)<sub>2</sub>作为CO<sub>2</sub>与氮杂环丙烷的环加成反应合成噁唑啉酮的催化剂. 该催化剂具有正负离子中心, 起到双功能催化作用, 同时聚乙二醇的高分子特性有利于催化体系的回收和循环利用, 在此过程中无需添加助催化剂和溶剂, 即可以高于99%的收率选择性地生成5-位取代的噁唑啉酮(图S10). 该反应也检测到了少量的副产物1,4-二乙基-2,5-二苯基哌嗪和1,4-二乙基-2,3-二苯基哌嗪, 进一步研究发现该历程经历3步: (1) CO<sub>2</sub>与氮杂环丙烷配位; (2) Br<sup>-</sup>从不同位置的亲核进攻使氮杂环丙烷经过*a*或*b*路径开环; (3) CO<sub>2</sub>参与环化反应生成不同取代位置的噁唑啉酮产物, 实现催化剂的再生<sup>[97]</sup>. 若R<sup>1</sup>为芳基, 倾向生成5-位取代的产物; 若R<sup>1</sup>为烷基, 则4位取代的产物占优势, 这是由碳正离子中间体的稳定性所决定<sup>[96]</sup>. PEG<sub>6000</sub>(NBu<sub>3</sub>Br)<sub>2</sub>可回收利用多次, 依然保持很高的催化活性, 其活性明显优于物理混合的Bu<sub>4</sub>NBr和PEG<sub>6000</sub>或常规负载的四丁基溴化铵(TBAB), 究其原因PEG链起到了调节体系黏度和溶解能力, 有利于反应进行.

有机碳酸酯是一类重要的化工产品, 也是一种

溶解能力强、毒性相对较低的溶剂. 因此, 广泛地用作锂离子电池的电解液, 在燃料添加剂领域也有重要应用, 同时是制备聚碳酸酯和聚氨酯的单体和羰基化试剂. 近期, 本课题组<sup>[98]</sup>报道了含氟聚合物键联的季磷盐作为高效可回收的催化剂, 催化scCO<sub>2</sub>和环氧化物的环加成反应, 生成不同取代基团的环状碳酸酯(图S11). 与传统的催化体系相比, 高分子聚合物骨架中引入含氟基团, 极大地提高了季磷盐在scCO<sub>2</sub>的溶解性, 使反应在均相状态下快速进行; 更重要的是反应体系在释放出CO<sub>2</sub>后, 采用简单的过滤即可实现催化剂回收, 循环使用7次而仍然保持较高活性和99%的选择性.

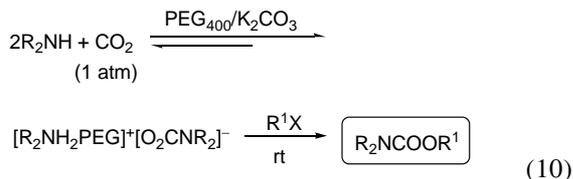
脲类化合物作为经典的CO<sub>2</sub>衍生物在农药、医学、饲料、化妆品和纺织领域均有重要的应用. 本课题组<sup>[99]</sup>发展了无机碱/PEG<sub>1000</sub>体系用于催化伯胺或仲胺与CO<sub>2</sub>生成脲的反应, 该方法相对经济、绿色、无需脱水剂即可得到对称的脲类化合物(式(9)). 反应经历了2步: 第1步通过放热反应生成了氨基甲酸酯中间体; 第2步为氨基甲酸酯脱水生成脲类产物, 是吸热反应. PEG<sub>1000</sub>的引入一方面起到了吸水作用, 促进反应的进行; 另一方面, KOH/PEG<sub>1000</sub>可回收使用5次以上而不失活. 该体系为脲的制备提供了可行方案.



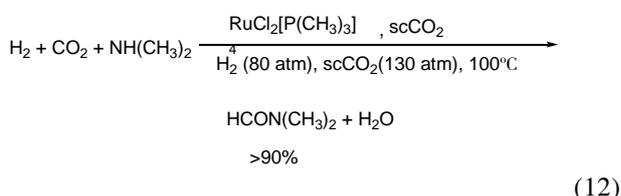
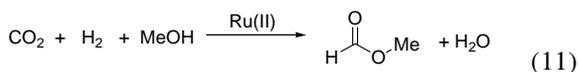
(9)

可作为杀虫剂、除草剂、杀菌剂的氨基甲酸酯也是代表性的CO<sub>2</sub>衍生物, 通常可以采用碱性吸收剂对CO<sub>2</sub>进行化学吸收就可以得到. 本课题组<sup>[100]</sup>采用K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/PEG<sub>400</sub>作为催化体系, 以CO<sub>2</sub>为原料, 制备氨基甲酸酯. 反应在室温常压条件下即可进行, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>代替KOH作为催化剂即可在PEG体系中实现胺、CO<sub>2</sub>和卤代烷烃的3组分反应. 采用<sup>1</sup>H NMR可以检测到CO<sub>2</sub>与仲胺和PEG作用首先生成中间体[R<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>·PEG]<sup>+</sup>[R<sub>2</sub>NCO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, PEG可增加[R<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>的稳定性, 无机碱使得反应向产物的方向进行, 加入卤代烷后进一步得到氨基甲酸酯(式(10)). 另外, PEG具有很好的吸湿性和溶解性, 因此在体系中也起溶剂、脱水剂和相转换催化剂的作用, 有效地抑制了胺

和氨基甲酸酯烷基化的副反应,提高了目标产物的收率和选择性.



羧酸酯广泛存在于自然界,在食品、医药、杀虫剂等领域均有应用.酰胺主要用作工业溶剂,医药工业上用于生产维生素、激素,也用于制造杀虫脒.羧酸酯和酰胺均可以CO<sub>2</sub>为起始原料通过催化氢化反应制备(式(11), (12)).醇存在时则生成羧酸酯;体系中有伯胺或者仲胺,则产物为酰胺.早期研究分别采用RuCl<sub>2</sub>[PH(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[P(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>和RuCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>作为CO<sub>2</sub>加氢催化剂,体系中加入甲醇,均可实现甲酸甲酯的合成.对比研究发现前者的催化效果要优于后者,甲酸甲酯的TON分别为1400和200<sup>[101]</sup>. Jessop课题组<sup>[50]</sup>则采用RuCl<sub>2</sub>[P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>作为催化剂,在scCO<sub>2</sub>中利用二甲胺捕获CO<sub>2</sub>加氢反应生成的甲酸,再经过脱水反应获得*N,N*-二甲基甲酰胺,收率可达到90%以上,scCO<sub>2</sub>既可作为反应介质又可作为萃取剂,使产物随着反应的进行不断得到分离,使反应向右移动,大大提高反应效果.



## 2.2 CO<sub>2</sub>衍生物的催化氢化反应

气态CO<sub>2</sub>的还原反应目前仍具一定难度,因其具有热力学的障碍,C=O键的活化需要克服较高的能垒<sup>[6,102]</sup>.从另一个角度看,以CO<sub>2</sub>为起始原料能够合成一系列高附加值的衍生物<sup>[16,103]</sup>,该类衍生物在构建C-N、C-O键的同时,羰基的活性高于气态CO<sub>2</sub>中的羰基,即CO<sub>2</sub>衍生物的反应活性高于CO<sub>2</sub>气体本身.如果这些衍生物可以有效地被氢化还原成能源类产品,则可以认为在CO<sub>2</sub>和能源产品之间建立了一座桥梁,从而实现对气态CO<sub>2</sub>的间接还原<sup>[104]</sup>,且副产物(胺、醇胺、醇和二醇类化合物)可以循环使用.近年来,羧酸酯、酰胺、碳酸酯和氨基甲酸酯类化合物的

均相催化氢化反应已有报道<sup>[105,106]</sup>.CO<sub>2</sub>先被固定和活化得到其衍生物,然后以衍生物为原料进行化学转化反应,也可作为原位催化反应和CCU策略的一部分,达到高效节能的目的.然而,这些衍生物中羰基的亲电性较弱,深度还原也存在一定困难<sup>[107,108]</sup>.由于羰基碳连接的取代基电子效应的不同,其C=O的进一步催化氢化活性也有差异,醛>酮>含吸电子基团酰胺>羧酸酯>含供电子基团酰胺>碳酸酯>氨基甲酸酯>脲类,其羰基活性逐渐降低<sup>[109]</sup>.

### 2.2.1 羧酸酯的催化氢化反应

甲酸酯类化合物的催化氢化反应合成甲醇是在串联反应中首先发现的.Sanford课题组<sup>[110]</sup>发现采用气态CO<sub>2</sub>参与反应,且甲醇作为反应溶剂时,该体系可额外生成甲醇,因此有意设计了该均相串联反应,主要包括3步(图7):(1)CO<sub>2</sub>氢化为甲酸;(2)甲酸发生酯化反应生成甲酸酯;(3)甲酸酯氢化为甲醇.其中第3步反应即为CO<sub>2</sub>衍生物的催化氢化过程.该串联反应最关键的是寻找能够催化3步路径的合适的催化剂,因单一催化剂不容易实现,所以多种催化剂必须相互兼容.其中,(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Ru(Cl)(OAc)在第1步生成甲酸的反应中具有较高的催化活性;羧酸和醇的酯化反应需要Brønsted或者Lewis酸催化,故Sc(OTf)<sub>3</sub>的使用可有效地促进第2步中甲酸酯的生成;(PNN)Ru(CO)(H)是第3步甲酸酯到甲醇的氢化反应的高效催化剂.存在的问题是:一方面(PNN)Ru(CO)(H)对酸敏感,必须与Sc(OTf)<sub>3</sub>隔离催化;另一方面,酯化反应催化剂与CO<sub>2</sub>气体不兼容,CO<sub>2</sub>的存在可能使催化剂钝化,反应效果较差.如果其他反应条件保持不变,不加入CO<sub>2</sub>时,则收率由17%提高至98%,在这种情况下提高H<sub>2</sub>压力,稀释CO<sub>2</sub>浓度可以缓解其钝化作用.因此,3种催化剂串联使用可以实现催化氢化CO<sub>2</sub>生成甲醇,其实质是以CO<sub>2</sub>的衍生物羧酸酯为底物进行原位催化氢化反应得到甲醇产物,其TON为2.5,联产甲酸酯(TON = 34),该体系初步探索了CO<sub>2</sub>衍生物的催化氢化反应.

### 2.2.2 碳酸酯的催化氢化反应

Milstein课题组<sup>[106,111]</sup>首次实现CO<sub>2</sub>衍生物二甲基碳酸酯(DMC)的催化氢化反应(图8).DMC可以CO<sub>2</sub>和MeOH为起始原料得到,因此DMC是典型的CO<sub>2</sub>衍生物<sup>[112]</sup>.在1 MPa条件下,经典的PNN-Ru(II)螯合型配合物 $\mathbf{14}$ 即可高效催化氢化二乙基碳酸酯,双联吡啶基的螯合型配合物 $\mathbf{15}$ 使得产物的TON达到

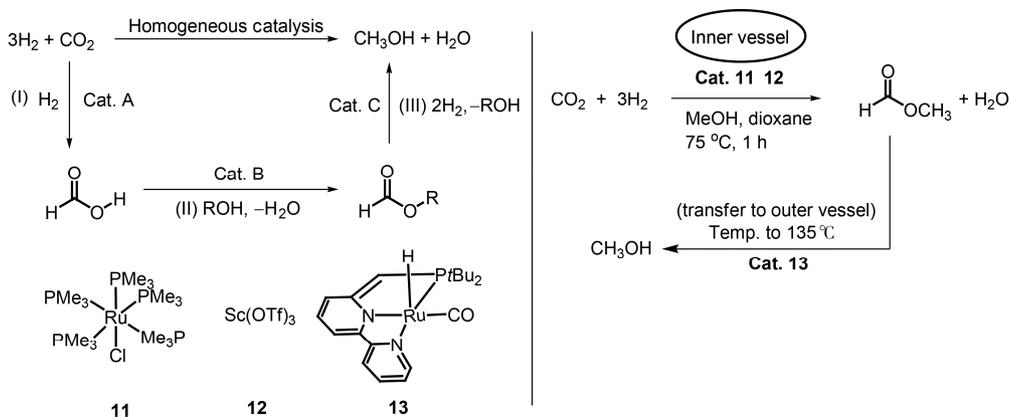


图7 Sanford的3步催化策略  
Figure 7 The cascade catalysis for CO<sub>2</sub> hydrogenation proposed by Sanford

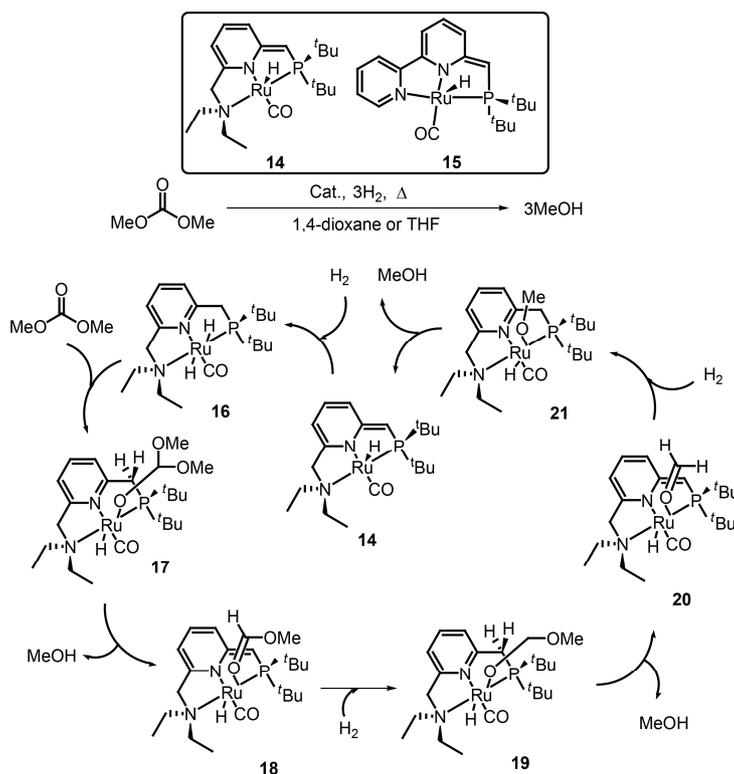


图8 PNN-Ru(II)螯合型配合物催化的DMC氢化反应及其循环机理  
Figure 8 The hydrogenation of DMC catalyzed by PNN-Ru(II) pincer complex and its catalysis cycle

4400<sup>[113]</sup>. 研究发现, 该催化循环是金属-配体协同作用的结果, 杂原子的芳构化-去芳构化作用占主导地位(图8). 以DMC作为底物的反应为例, 首先, 配合物14经过氢气的氧化加成得到反式二氢配合物16. 随后, 底物羰基配位, 负氢进攻底物的羰基碳, 成功地实现了负氢转移, 得到中间体17. 然而, 也不能排除负氢直接进攻碳酸酯的羰基碳, 成PNN型配体的1

个支链, 为底物提供配位位点. 而后底物1个甲氧基对苯基支链去质子化, 使得中间体17经过芳构化得到中间体18, 并脱掉第1分子甲醇. 中间体18不断经过氢气的氧化加成, 生成甲醇, 经过中间体19~21, 使得配合物14再生<sup>[106]</sup>. DFT计算对PNN-Ru(II)配合物催化的碳酸酯氢化反应进行了机理研究, 该反应是DMC首先转化为甲酸甲酯和甲醇; 随后, 甲酸甲

酯转化为甲醛和甲醇；最后，甲醛经氢化也得到甲醇<sup>[114]</sup>。最后1步反应活性最高，这是由羰基活性和位阻原因共同决定的。

从化学反应的角度看，DMC的催化氢化构建了气态CO<sub>2</sub>到能源产品的桥梁；但从经济学的角度看，由于DMC的价格为US\$1000/t，而产物甲醇的价格为US\$400/t，并不具备经济性<sup>[115]</sup>。因此，丁奎岭课题组研究了螯合PNP-Ru(II)配合物催化的环状碳酸酯氢化反应，除产物甲醇外，联产二醇类化合物。碳酸乙烯酯作为经典的CO<sub>2</sub>衍生物，通常是采用环氧化合物<sup>[116]</sup>或二醇类化合物<sup>[117,118]</sup>与CO<sub>2</sub>反应得到。在该体系中，实现了2种大宗化学品甲醇和乙二醇的生产(图9(a))<sup>[115]</sup>。Ru(II)与对空气稳定的配体HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>形成的配合物**22a**在催化剂**22a~e**中效果最佳。在经典的**22a**催化体系中，采用5 MPa的H<sub>2</sub>压力，得到产物的收率均大于99%。而且，底物适用性较广，甚至聚碳酸酯类如工业废料聚碳酸丙烯酯(PPC, *M<sub>w</sub>* = 100698)同样能够顺利被氢化，高效地生成甲醇和1,2-丙二醇。另外，具有光学活性的(*R*)-碳酸丙烯酯

(>99% ee)作为底物时，得到外消旋产物，证明了氢化和脱氢的平衡过程。

在该PNP-Ru(II)的催化体系中，强碱用于活化配合物**22a**，使之脱除1分子HCl，得到16e<sup>-</sup>胺配位的Ru催化剂中间体**23**(步骤1，图9(b))。而后氢气对配合物**23**氧化加成，使H<sub>2</sub>发生了异裂，经过过渡态**24**得到18e<sup>-</sup>的Ru二氢配合物**25**(步骤2)。随后，二氢配合物**25**对底物的羰基和中间体的羰基(包括甲醛)逐步地进行亲核加成，活性组分**23**循环再生(步骤3)。因此，与PNN-Ru(II)配合物催化的DMC氢化体系对比可知，该PNP-Ru(II)催化路径在氢气的氧化加成方式、羰基的配位方式和质子的转移方式均有不同。NH基团的质子在形成催化活性组分**23**时起到关键作用，同时能够使得氢气的氧化加成发生在N-Ru键上，并通过氢键作用形成六元环过渡态**26**，活化底物的羰基进而促进对羰基的加成<sup>[115]</sup>。

### 2.2.3 氨基甲酸酯的催化氢化反应

在碳酸酯催化氢化反应研究的基础上，Milstein课题组<sup>[106]</sup>也尝试了氨基甲酸酯作为反应的底物，研

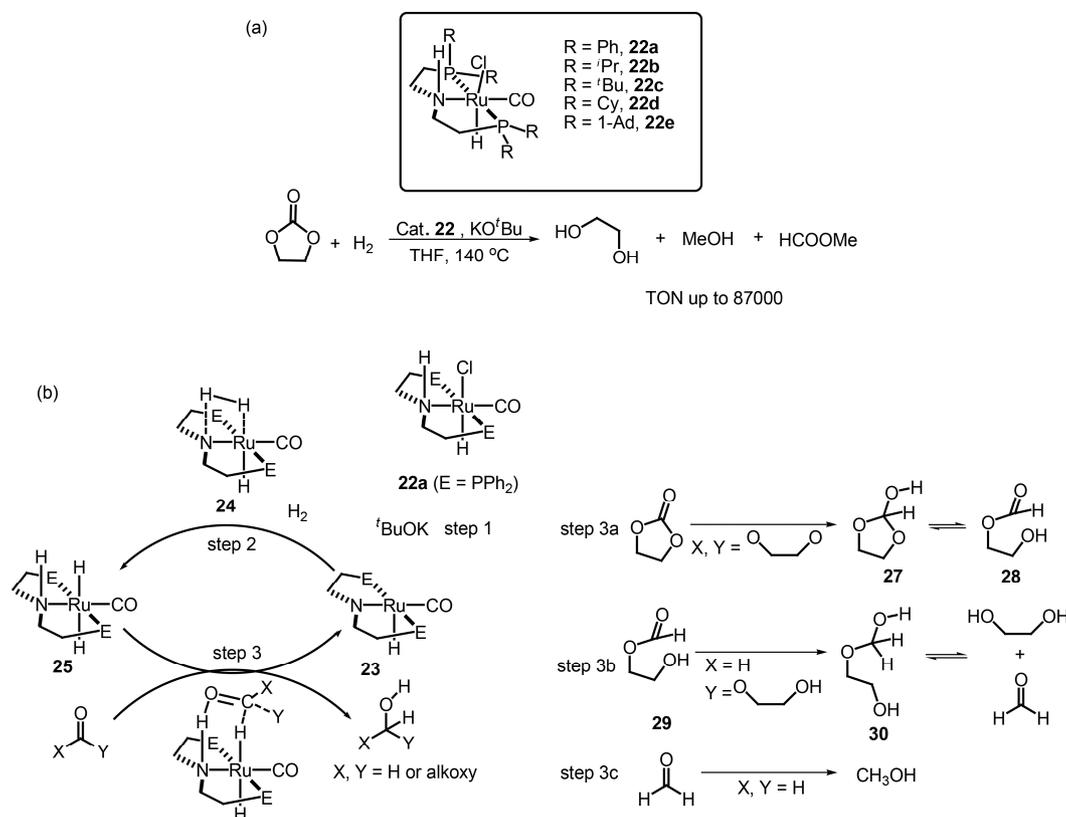
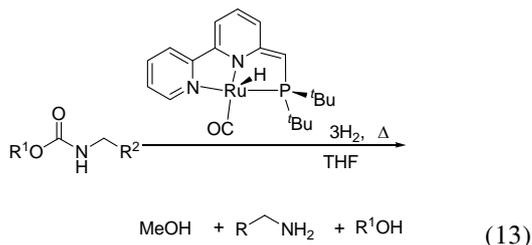


图9 (a) PNP-Ru(II)配合物催化的EC氢化反应(甲醇和乙二醇的合成)及其(b)氢化反应机理  
Figure 9 The hydrogenation of EC catalyzed by PNP-Ru(II) pincer complex (a) and its mechanism (b)

究发现(Ru-H)(PNN)(CO)的金属有机负氢配合物能够顺利地实现甲基氨基甲酸酯的氢化反应,反应在110°C下进行48 h,分别以94%到97%的收率得到甲醇和伯胺(式(13)).当R<sup>1</sup>为苄基时,保持苄基-O键没有发生断裂,该苄基氨基甲酸酯仍可以顺利被还原.从反应条件上看,相对于羧酸酯和碳酸酯,氨基甲酸酯的催化加氢更困难,这也符合电子效应和羰基活性顺序.



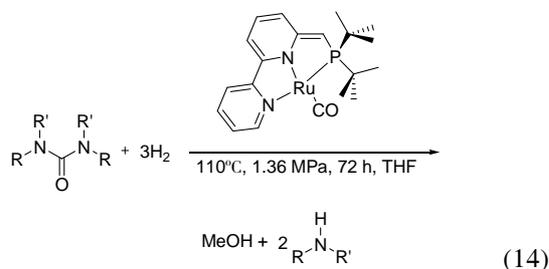
#### 2.2.4 酰胺的催化氢化反应

具有吡啶核配体的Ru(II)-PNN螯合型金属有机配合物也可以催化酰胺的氢化反应,羰基加氢生成醇的同时伴随着C-N键的断裂,联产胺类化合物.该反应过程在温和条件下进行,只需要1 MPa的氢气压力即可,反应的催化机理仍旧是遵循杂原子核的芳构化-去芳构化作用路径,是金属和配体吡啶臂共同完成的过程,不涉及酰胺的水解断键<sup>[113]</sup>.除经典的Ru(II)-PNN催化体系外,还有[PNN]型Ru配合物可催化该反应. Ikariya课题组<sup>[119]</sup>开发了双功能位点的催化剂[Cp\*RuCl(PN)],膦氮配体与Ru金属中心配位后在氢气和强碱叔丁醇钾的存在下生成Ru-H金属配合物.其中,负氢活化羰基碳,氨基上的质子活化氧,因此该配合物能够较好地活化羰基,在温和的条件下实现了环内酰胺的还原反应,生成氨基醇类化合物(图S12). Bergens课题组<sup>[120]</sup>报道了膦氮和烯丙基配位的Ru的配合物[Ru( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]作为催化剂在碱KN[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>存在下实现了环内酰胺和直链酰胺的催化加氢,提高了底物的适用范围.

#### 2.2.5 脲的催化氢化反应

脲类化合物也是经典的CO<sub>2</sub>衍生物,但是由于极性C=O和2个C-N键同时存在,降低了羰基碳中心的亲电性,反应性较弱. Milstein课题组<sup>[107]</sup>基于吡啶和吡啶的骨架结构对脲类化合物的催化氢化反应也做了尝试,采用PNP-或者PNN型螯合配体与Ru(II)络合,作为催化体系. PNN-Ru(II)螯合型配合物催化该反应得到了90%甲醇收率(式(14)).实验过程也检测到了少量的酰胺存在,证明中间路径首先经过C-N键的断裂,得到1 mol酰胺和1 mol胺类化合物,随后

酰胺快速氢化得到甲醇<sup>[108,113,119,120]</sup>.在生成甲醇的同时联产得到胺类化合物,使反应更具经济性.该体系也提供了一个胺基保护/脱保护的策略,也为CO<sub>2</sub>的间接还原开辟了新路径.



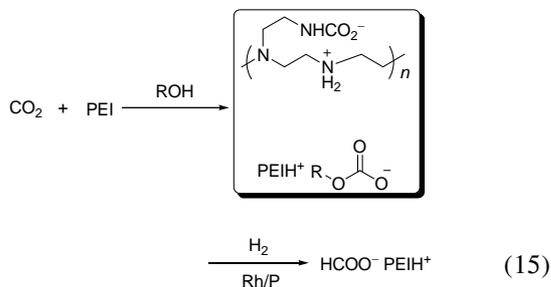
### 2.3 CO<sub>2</sub>的原位催化氢化反应

为了避免CCS技术后续的脱附、压缩等能耗步骤以及CO<sub>2</sub>气体反应的高压条件,我们提出了将CO<sub>2</sub>吸收环节和资源化利用环节相结合的CCU策略,对吸收产物进行原位催化反应获得高附加值的化学品、燃料及材料,即高值化利用. CO<sub>2</sub>的催化氢化反应是重要的资源化利用途径,因此将吸收的CO<sub>2</sub>进行原位催化氢化反应可以在节能的基础上生产甲酸等能源产品,首先具有重要的现实意义和应用前景;其次,CO<sub>2</sub>吸收与催化氢化反应的巧妙结合之处还在于碱性物质的“连接作用”,这是由于CO<sub>2</sub>的化学吸收常需要碱性吸收剂,CO<sub>2</sub>的催化氢化反应则需要碱作为促进剂,因此,在原位催化氢化反应的体系中仅需引入一种碱先参与CO<sub>2</sub>的吸收过程生成相应的吸收产物,然后促进原位催化氢化反应的进行,既可作为吸收剂也充当促进剂的作用,避免使用额外的腐蚀性强碱,简化了反应条件;再次,气态CO<sub>2</sub>催化氢化反应因具有较高的热力学能垒较难进行,需要催化体系对CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>分别活化,而CO<sub>2</sub>吸收过程通常是碱性位点对C, O中心的活化过程,因此可以认为原位催化氢化反应前的吸收环节是对CO<sub>2</sub>的活化过程,有利于加氢反应的进行;另外,传统CO<sub>2</sub>催化氢化反应需要较高的CO<sub>2</sub>压力,不仅对设备要求高、安全隐患大,而且较大的CO<sub>2</sub>浓度有时会毒化催化体系,因此CO<sub>2</sub>的吸收产物可作为常压CO<sub>2</sub>参与反应. 鉴于此,CO<sub>2</sub>的原位催化氢化反应引起越来越多的关注和研究.

#### 2.3.1 氨基甲酸盐的催化氢化反应

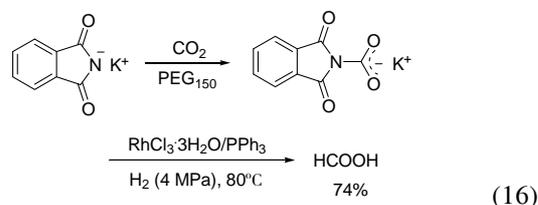
在此过程中,我们采用聚乙烯亚胺(PEI)充当CO<sub>2</sub>的吸收剂和氢化反应的促进剂. PEI对CO<sub>2</sub>捕集能力较强,能够吸收空气中的CO<sub>2</sub>,吸收产物包括

氨基甲酸酯和烷基碳酸酯, 吸收过程同时实现对CO<sub>2</sub>的活化作用, 进而在过渡金属铑盐与单膦配体(RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O/CyPPh<sub>2</sub>)(CyPPh<sub>2</sub> = 二苯基环己基膦)的催化下, 更易被原位氢化生成储氢化合物甲酸盐(TON = 852), 收率可达37%(式(15)). 随后, 我们采用二乙烯三胺(DETA)和1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)吸收CO<sub>2</sub>, 分别合成了氨基甲酸盐和烷基碳酸盐的模板底物, 通过比较和筛选, 在调节吸收容量的同时, 进一步提高了原位催化氢化反应的效率(55%). 该体系反应条件温和, 在60℃下即可反应, 且吸收过程的碱吸收剂也作为氢化反应的促进剂, 连接了吸收和氢化两个过程, 因此整个过程无需额外添加碱, 即可实现原位催化氢化反应. 动力学研究发现, 吸收后的CO<sub>2</sub>进行原位催化氢化反应的活性要高于等摩尔量的气态CO<sub>2</sub>的催化氢化反应活性, 这也间接证明了CO<sub>2</sub>进行化学吸收的同时也得到了活化, 促进原位催化氢化反应的进行. 机理研究表明RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O/CyPPh<sub>2</sub>可原位形成的铑氢化合物作为活性组分, 随后经过吸收产物的羰基配位, 负氢的转移, 甲酸的还原消除, 氢气的氧化加成完成原位的催化循环. 其中, 不能排除金属Rh中心与PEI中的氨基的配位作用. 吸收以及原位反应过程, 也得到了核磁共振、原位红外光谱的证实. 该过程实现了吸收后的CO<sub>2</sub>的原位催化氢化反应, 为CO<sub>2</sub>到能源产品的转化开辟了新方向<sup>[121]</sup>.



在传统的吸收体系中, 含氮基团与CO<sub>2</sub>作用, 通常均是2:1的吸收比例, 即2 mol的含氮官能团吸收1 mol的CO<sub>2</sub>, 采用位阻控制法可以使吸收产物停留在氨基甲酸的步骤而达到1:1的等摩尔吸收容量, 但吸收剂的设计较为复杂; 另一方面, 强碱性物质作为CO<sub>2</sub>的吸收剂具有腐蚀性大、成本高、吸收再生困难等弊端. 因此, 本课题组<sup>[40]</sup>仅采用弱碱性、较强亲核性的邻苯二甲酰亚胺的钾盐即实现CO<sub>2</sub>的等摩尔吸收模式, 得到的吸收产物为氨基甲酸的钾盐. 该过程采用二缩三乙二醇(PEG<sub>150</sub>)作为吸收溶剂, 既起到调

节吸收黏度的作用, 又具有络合钾离子的能力, 使得氮原子能顺利与CO<sub>2</sub>进行反应, 并起到了活化作用, 生成的氨基甲酸钾盐在RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O/PPH<sub>3</sub>的催化体系中进行原位催化氢化反应, 在温和条件下以74%的收率得到甲酸(式(16)). 此外, 在室温的条件下就可以发生原位催化反应. 该体系采用简单易得的弱碱性吸收剂就可以实现等摩尔数的大容量吸收, 绿色、高效、便捷, 尤为重要的是, 采用该弱碱性吸收体系也可实现原位催化氢化反应.



### 2.3.2 烷基碳酸盐的催化氢化反应

在研究PEI吸收CO<sub>2</sub>的基础上, 我们发现烷基碳酸盐经原位催化氢化反应可以生成甲酸及其衍生物, 相对于氨基甲酸盐的催化氢化反应, 其CCU收率有较大提高<sup>[121]</sup>. 一方面, 脒类结构的超强碱和质子供体在CO<sub>2</sub>环境中遵循Jessop的“溶剂开关”理论, 较易生成烷基碳酸盐; 另一方面, 在脒类结构上面进行官能团修饰, 提高其碱性或者增强供电效应可以使吸收焓变增加, 有利于吸收的进行<sup>[122]</sup>; 且由于需经过原位催化氢化过程, 所以无需考虑脱附, 尽可能增加其吸收能力. 因此, 我们选取1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)和1,1,3,3-四甲基胍(TMG)作为脒类结构的基本骨架, 又由于PEG具有较好的供电作用和亲CO<sub>2</sub>的作用, 因此尝试在脒核上引入不同长度的乙氧基链节(图10). 实验结果表明甲基封端的三乙二醇(PEG<sub>150</sub>)修饰的脒类衍生物(DBUPEG<sub>150</sub>Me, TMGPEG<sub>150</sub>Me)在活化CO<sub>2</sub>气体的同时能够较好地实现等摩尔吸收(0.95:1~1.11:1), 该策略提高了吸收容量, 吸附产物为两性离子的脒类烷基碳酸盐.

值得一提的是, 该两性离子的脒类烷基碳酸盐在RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O和双齿膦配体DPEphos(双(2-二苯基膦苯基)醚)的催化作用下, 以99%的收率成功获得甲酸盐, 极大地提高了原位催化氢化反应的效率(图10)<sup>[123]</sup>. 在该体系中, 乙氧基修饰的脒类衍生物分别可作为吸收CO<sub>2</sub>的吸收剂和氢化反应稳定甲酸的促进剂, 也起到了预活化的关键作用, 使原位催化氢化反应无需额外加入碱. 乙氧基作为PEG的链节, 除了具有供电子、亲CO<sub>2</sub>、热力学稳定的特性之外, 还可

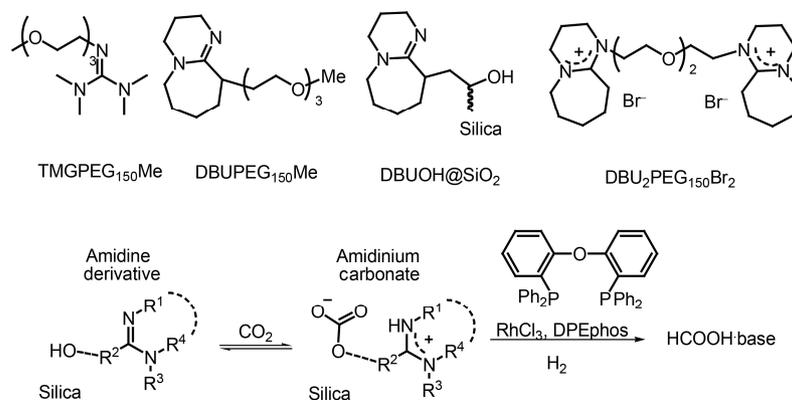


图10 基于硅胶负载脒类衍生物的CO<sub>2</sub>捕集及其原位催化氢化反应

Figure 10 CO<sub>2</sub> capture and *in situ* hydrogenation by silica-supported amidine derivative system

以通过调节体系黏度、传质和亲CO<sub>2</sub>能力,提高吸收容量,大大促进了原位催化氢化反应.当采用端位醇羟基的乙氧基官能团修饰时,可以使超强碱和质子供体同体,避免使用额外的挥发性质子供体.硅胶负载的乙氧基修饰的脒类衍生物不仅具有高效性,也能够原位催化氢化反应后进行循环回收利用而基本不失活.该原位催化氢化策略因其高效和可回收的特点,为CO<sub>2</sub>的吸收和原位催化氢化反应提供了潜在的工业应用.

### 2.3.3 碳酸氢盐/碳酸盐的催化氢化反应

自然界中的碳酸钙或氢氧化钙可作为天然的吸收剂,吸收空气中的CO<sub>2</sub>,生成碳酸氢盐或碳酸盐,参与自然界的碳循环,维持整体碳平衡.与此类似,水相中无机碱对CO<sub>2</sub>的吸收也是传统的化学吸收方法之一,无机碱液或钾钠吸收法已经用于工业生产.因此,碳酸氢盐/碳酸盐的催化氢化反应也可以被认为是无机碱液吸收CO<sub>2</sub>后的原位催化氢化反应.金放鸣课题组<sup>[124]</sup>直接采用碳酸氢钠作为氢化反应的底物,在水热条件下实现了碳酸氢根到甲酸的还原过程.然而,在水热条件下,碳酸氢钠可分解为CO<sub>2</sub>气体,与铁粉或镁粉作用,因此该过程的实质仍是CO<sub>2</sub>气体的氢化反应.随着水相氢化反应的深入,人们开发了碳酸氢盐/碳酸盐的原位催化氢化反应. Beller课题组<sup>[125]</sup>采用金属有机配合物[RuCl<sub>2</sub>(benzene)]<sub>2</sub>和双齿膦配体dppm(1,1-双(二苯基膦)甲烷)作为催化体系,5 MPa的氢气,100℃条件下在水相中将碳酸氢根转化为甲酸根,TON可达2473.其催化过程也可认为是经过碳酸氢根与金属有机负氢配合物作用,形成金属羰基配合物再进一步经历还原消除和氧化加成过

程(图S13).

Himeda课题组<sup>[59]</sup>报道的Ir的羟基邻菲罗啉金属配合物催化CO<sub>2</sub>水相氢化反应的研究中,采用CO<sub>2</sub>气体与KOH水溶液作用,生成碳酸氢钾,在反应温度为80℃时,反应30 h,得到甲酸TON为11000,TOF为5200 h<sup>-1</sup>.该体系通过酸碱性调节催化活性和催化剂的水溶性,进而实现了均相催化剂的回收利用.除了邻菲罗啉,氮配体DHBP(4,4'-羟基-2,2'-联吡啶)也可与Ir/Rh/Ru配位形成“三明治”结构配合物,实现水相的原位催化氢化反应<sup>[126]</sup>.在碱性条件下,CO<sub>2</sub>在体系中生成碳酸氢根,进而通过原位催化氢化反应得到甲酸盐;在酸性条件下,甲酸会发生分解.

碳酸氢盐/碳酸盐的水相原位催化氢化不再局限于Ir金属有机配合物的催化体系, Milstein课题组<sup>[128]</sup>在铁催化研究的基础上,受到Fe-Pincer螯合配合物催化氢化酮类化合物<sup>[127]</sup>和Ir-PNP配合物催化CO<sub>2</sub>氢化反应的启发,设计合成了反式羰基二氢配合物—[(PNP)Fe(H)<sub>2</sub>(CO)](PNP = 2,6-双(二烷基膦亚甲基)吡啶).在水相和助溶剂THF的体系(H<sub>2</sub>O:THF = 10:1)中分别以NaOH和NaHCO<sub>3</sub>作为反应底物进行原位催化氢化反应,成功地合成了甲酸盐.

近期, Lin课题组<sup>[129]</sup>将Pd负载在活性碳上用于CO<sub>2</sub>的吸收产物(包括碳酸氢盐和氨基甲酸盐)的原位催化氢化反应.其中,以氨水吸收CO<sub>2</sub>的产物NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>作为底物时,其原位催化氢化的活性最高,在水相体系中,氢气压力为2.75 MPa,20℃下反应1 h,甲酸收率可达42.4%.进而考察了单乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、三乙醇胺(TEA)、2-甲基-2-氨基-1-丙醇(AMP)、哌嗪(PZ)和DETA的活性,实验发现,伯

胺和仲胺在吸收过程中迅速与CO<sub>2</sub>作用生成氨基甲酸盐, 三级胺则缓慢形成了碳酸氢根的铵盐, 后者较前者的吸收焓变低, 其催化氢化的活性为MEA > DEA > TEA, 与氨基甲酸盐形成的难易次序一致. 作者认为AMP作为碱性吸收剂吸收CO<sub>2</sub>后, 生成相应大位阻的氨基甲酸盐, 位阻结构导致稳定性较差活性高, 因此易发生原位转化反应, 其原位的催化氢化反应的收率高于其他氨基甲酸盐(收率为19.8%, TON为315.7). 除胺的结构外, 底物的溶解性也有较大影响, 碳酸氢盐在水相中的原位催化氢化反应较顺利, 而氨基甲酸盐在醇溶剂中效果更佳.

### 3 结论和展望

针对日益严峻的CO<sub>2</sub>问题, CCS技术是规模化处理CO<sub>2</sub>问题的最行之有效的的手段之一, 尽管CO<sub>2</sub>吸收剂和相应的吸收方法不断地改进和发展, 但在后续的脱附、压缩和运输储存过程中, 过度的能量投入不可避免, 大大削弱了其经济性以及减排的价值. 另一方面, CO<sub>2</sub>作为无毒无害、廉价易得的C<sub>1</sub>合成子, 通过化学转化能够合成高附加值精细化学品和能源产物. 因此, 将CO<sub>2</sub>吸收和化学转化相结合即可绕过后续的耗能步骤, CCU策略应运而生, 该方法实现了CO<sub>2</sub>吸收产物的原位催化反应, 尤其是采用原位催化氢化途径时, 能够生产具有重要意义的能源产品和能源替代品. CO<sub>2</sub>的化学转化反应往往需要在较高压力和温度的条件下进行. 将CO<sub>2</sub>的捕集与原位转化反应相结合, 不仅可以避免能耗高的脱附过程, 而且可以实现低压、温和条件下CO<sub>2</sub>的转化利用. 研究的重点在于设计与合成具有捕集与催化活化CO<sub>2</sub>的新型高效材料, 将CO<sub>2</sub>吸附、分离技术与CO<sub>2</sub>(即活化的CO<sub>2</sub>分子)的催化转化相耦合, 以制备能源类产品甲酸、甲醇等.

本文总结了气态CO<sub>2</sub>催化氢化反应合成甲酸、甲醇、甲醛、氮甲基化产物的研究进展, 分析了CO<sub>2</sub>的吸收和化学固定体系, 其中, CO<sub>2</sub>化学吸收可生成吸收产物氨基甲酸盐、烷基碳酸盐、碳酸氢盐等, CO<sub>2</sub>

经化学固定可得到其衍生物氨基甲酸酯、有机碳酸酯、羧酸酯、酰胺、脲类等化合物, 进而深入讨论了化学固定的衍生物和化学吸收产物的原位催化氢化反应的最新探索和发展趋势. 设计新型CO<sub>2</sub>吸附材料与催化剂, 以便在捕集、分离CO<sub>2</sub>的同时, 活化和转化CO<sub>2</sub>分子. 因此, 在探讨CO<sub>2</sub>的催化活化机理以及催化剂的结构、反应参数对CO<sub>2</sub>的活化规律基础上, 通过催化剂的分子设计与优化, 设计与合成高效、可活化CO<sub>2</sub>的吸附材料, 开发基于催化活化原理的CO<sub>2</sub>化学转化的高效催化体系; 实现CO<sub>2</sub>的原位催化氢化反应, 使得CO<sub>2</sub>的催化转化反应能在更加温和条件下进行, 制备甲酸、甲醇等; 构建基于催化活化原理的CO<sub>2</sub>化学转化的高效催化体系及环境友好的新工艺, 重点发展环境友好的金属铁、镍等同时减少使用过渡金属试剂的高效催化体系以及无过渡金属参与的有机小分子催化体系; 寻找低能耗、高效、快速CO<sub>2</sub>转化利用的新途径; 实现温和条件下的转化反应, 从化学计量反应到催化反应, 从金属催化到Metal-free的CO<sub>2</sub>资源化利用过程.

在此基础上, 原位催化氢化的底物范围将进一步扩展, 如: 喹啉二酮、聚氨酯、聚碳酸酯等, 目前仅集中在气态CO<sub>2</sub>构建的C-O, C-N键的衍生物上, 未来对于C-C键衍生物的原位催化氢化反应也有待拓展; CO<sub>2</sub>衍生物以及吸收产物的催化氢化机理有待深入探索和提供更多证据; 在均相催化氢化体系中, 原位催化氢化反应的金属有机催化剂将会突破Ru, Rh, Ir配合物的局限, 更倾向采用非贵金属配合物催化剂, Fe, Cu, Co, Mg基的仿生催化体系将得到广泛发展, 有机小分子催化的适用面也会拓展到原位催化反应领域; 金属催化剂的结构和性能将更具有专一性和高效性, 以提高原位催化氢化反应的选择性; 太阳能、生物质等新能源将在原位催化氢化反应合成能源产品中得到新的应用. 我们有理由相信, CO<sub>2</sub>的原位催化氢化反应具有可持续发展的重要意义, 节能减排, 为CO<sub>2</sub>的变废为宝及其工业实践提供了可能.

### 参考文献

- 1 Olah G A, Prakash G K S, Goepfert A. Anthropogenic chemical carbon cycle for a sustainable future. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 12881-12898
- 2 Omae I. Recent developments in carbon dioxide utilization for the production of organic chemicals. *Coord Chem Rev*, 2012, 256: 1384-1405

- 3 Federsel C, Jackstell R, Beller M. State-of-the-art catalysts for hydrogenation of carbon dioxide. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 6254–6257
- 4 He M, Sun Y, Han B. Green carbon science: Scientific basis for integrating carbon resource processing, utilization, and recycling. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 9620–9633
- 5 Song C. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO<sub>2</sub> for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. *Catal Today*, 2006, 115: 2–32
- 6 Li Y N, Ma R, He L N, et al. Homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol. *Catal Sci Technol*, 2014, 4: 1498–1512
- 7 He L N, Wang J Q, Wang J L. Carbon dioxide chemistry: Examples and challenges in chemical utilization of carbon dioxide. *Pure Appl Chem*, 2009, 81: 2069–2080
- 8 Liu A H, Li Y N, He L N. Organic synthesis using carbon dioxide as phosgene-free carbonyl reagent. *Pure Appl Chem*, 2012, 84: 581–602
- 9 He L N. Carbon Dioxide Chemistry (in Chinese). Beijing: Science Press, 2013. 697 [何良年. 二氧化碳化学. 北京: 科学出版社, 2013. 697]
- 10 Vogt M, Gargir M, Iron M A, et al. A new mode of activation of CO<sub>2</sub> by metal-ligand cooperation with reversible C–C and M–O bond formation at ambient temperature. *Chem Eur J*, 2012, 18: 9194–9197
- 11 Staubitz A, Robertson A P, Sloan M E, et al. Amine- and phosphine-borane adducts: New interest in old molecules. *Chem Rev*, 2010, 110: 4023–4078
- 12 Benson E E, Kubiak C P, Sathrum A J, et al. Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO<sub>2</sub> to liquid fuels. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 89–99
- 13 Indrakanti V P, Kubicki J D, Schobert H H. Photoinduced activation of CO<sub>2</sub> on Ti-based heterogeneous catalysts: Current state, chemical physics-based insights and outlook. *Energy Environ Sci*, 2009, 2: 745–758
- 14 Glueck S M, Gümüs S, Fabian W M, et al. Biocatalytic carboxylation. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 313–328
- 15 Zhang Y P, Zhu X L, Pan Y X, et al. Improvement of coke resistance performance of Ni-based catalysts in methane reforming via glow discharge plasma treatment (in Chinese). *Chin J Catal*, 2008, 29: 1058–1066 [张月萍, 祝新利, 潘云翔, 等. 等离子体处理制备对甲烷重整Ni基催化剂抗积炭性能改进. *催化学报*, 2008, 29: 1058–1066]
- 16 Sakakura T, Choi J C, Yasuda H. Transformation of carbon dioxide. *Chem Rev*, 2007, 107: 2365–2387
- 17 Ukai K, Aoki M, Takaya J, et al. Rhodium(I)-catalyzed carboxylation of aryl- and alkenylboronic esters with CO<sub>2</sub>. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 8706–8707
- 18 Maeda C, Miyazaki Y, Ema T. Recent progress in catalytic conversions of carbon dioxide. *Catal Sci Technol*, 2014, 4: 1482–1497
- 19 Zhang S, Huang Y, Jing H, et al. Chiral ionic liquids improved the asymmetric cycloaddition of CO<sub>2</sub> to epoxides. *Green Chem*, 2009, 11: 935–938
- 20 Wu C, Cheng H, Liu R, et al. Synthesis of urea derivatives from amines and CO<sub>2</sub> in the absence of catalyst and solvent. *Green Chem*, 2010, 12: 1811–1816
- 21 Qi C R, Jiang H F. Efficient synthesis of  $\beta$ -oxopropylcarbamates in compressed CO<sub>2</sub> without any additional catalyst and solvent. *Green Chem*, 2007, 9: 1284–1286
- 22 Wang W, Wang S, Ma X, et al. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 3703–3727
- 23 Leitner W. Carbon dioxide as a raw material: The synthesis of formic acid and its derivatives from CO<sub>2</sub>. *Angew Chem Int Ed*, 1995, 34: 2207–2221
- 24 Boddien A, Mellmann D, Gärtner F, et al. Efficient dehydrogenation of formic acid using an iron catalyst. *Science*, 2011, 333: 1733–1736
- 25 Jia G, Tan Y, Han Y. A comparative study on the thermodynamics of dimethyl ether synthesis from CO hydrogenation and CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 1152–1159
- 26 Olah G A, Goepfert A, Prakash G K S. Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: From greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons. *J Org Chem*, 2009, 74: 487–498
- 27 Olah G A. Beyond oil and gas: The methanol economy. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 2636–2639
- 28 Olah G A. Towards oil independence through renewable methanol chemistry. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 104–107
- 29 Bontemps S, Vendier L, Sabo-Etienne S. Ruthenium-catalyzed reduction of carbon dioxide to formaldehyde. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 4419–4425
- 30 Yu B, Zhao Y, Zhang H, et al. Pd/C-catalyzed direct formylation of aromatic iodides to aryl aldehydes using carbon dioxide as a C<sub>1</sub> resource. *Chem Commun*, 2014, 50: 2330–2333
- 31 Beydoun K, vom Stein T, Klankermayer J, et al. Ruthenium-catalyzed direct methylation of primary and secondary aromatic amines using carbon dioxide and molecular hydrogen. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 9554–9557
- 32 Li Y, Fang X, Junge K, et al. A general catalytic methylation of amines using carbon dioxide. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 9568–9571

- 33 Yu B, Zhang H, Zhao Y, et al. Cyclization of *o*-phenylenediamines by CO<sub>2</sub> in the presence of H<sub>2</sub> for the synthesis of benzimidazoles. *Green Chem*, 2013, 15: 95–99
- 34 Haszeldine R S. Carbon capture and storage: How green can black be? *Science*, 2009, 325: 1647–1652
- 35 Yong Z, Mata V, Rodrigues A R E. Adsorption of carbon dioxide at high temperature—A review. *Sep Purif Technol*, 2002, 26: 195–205
- 36 Yang Z Z, He L N, Zhao Y N, et al. CO<sub>2</sub> capture and activation by superbase/polyethylene glycol and its subsequent conversion. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 3971–3975
- 37 Yang Z Z, He L N, Gao J, et al. Carbon dioxide utilization with C–N bond formation: Carbon dioxide capture and subsequent conversion. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 6602–6639
- 38 Liu A H, Ma R, Song C, et al. Equimolar CO<sub>2</sub> capture by N-substituted amino acid salts and subsequent conversion. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 11306–11310
- 39 Markewitz P, Kuckshinrichs W, Leitner W, et al. Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO<sub>2</sub>. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 7281–7305
- 40 Zhang S, Li Y N, Zhang Y W, et al. Equimolar carbon absorption by potassium phthalimide and *in situ* catalytic conversion under mild conditions. *ChemSusChem*, 2014, 7: 1484–1489
- 41 Johnson T C, Morris D J, Wills M. Hydrogen generation from formic acid and alcohols using homogeneous catalysts. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 81–88
- 42 Hull J F, Himeda Y, Wang W H, et al. Reversible hydrogen storage using CO<sub>2</sub> and a proton-switchable iridium catalyst in aqueous media under mild temperatures and pressures. *Nat Chem*, 2012, 4: 383–388
- 43 Farlow M W, Adkins H. The hydrogenation of carbon dioxide and a correction of the reported synthesis of urethans. *J Am Chem Soc*, 1935, 57: 2222–2223
- 44 Inoue Y, Izumida H, Sasaki Y, et al. Catalytic fixation of carbon dioxide to formic acid by transition-metal complexes under mild conditions. *Chem Lett*, 1976, 5: 863–864
- 45 Ezhova N N, Kolesnichenko N V, Bulygin A V, et al. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to formic acid in the presence of the Wilkinson complex. *Russ Chem Bull*, 2002, 51: 2165–2169
- 46 Gassner F, Leitner W. Hydrogenation of carbon dioxide to formic acid using water-soluble rhodium catalysts. *J Chem Soc Chem Commun*, 1993, 1993: 1465–1466
- 47 Tsai J C, Nicholas K M. Rhodium-catalyzed hydrogenation of carbon dioxide to formic acid. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 5117–5124
- 48 Musashi Y, Sakaki S. Theoretical study of rhodium(III)-catalyzed hydrogenation of carbon dioxide into formic acid. Significant differences in reactivity among rhodium(III), rhodium(I), and ruthenium(II) complexes. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 7588–7603
- 49 Taqikhan M M, Halligudi S B, Shukla S. Stoichiometric reduction of carbon dioxide to HCHO and HCOOH by K[Ru<sup>III</sup>(EDTA-H)Cl]·2H<sub>2</sub>O. *J Mol Catal*, 1989, 53: 305–313
- 50 Jessop P G, Hsiao Y, Ikariya T, et al. Catalytic production of dimethylformamide from supercritical carbon dioxide. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 8851–8852
- 51 Ohnishi Y, Matsunaga T, Nakao Y, et al. Ruthenium(II)-catalyzed hydrogenation of carbon dioxide to formic acid. Theoretical study of real catalyst, ligand effects, and solvation effects. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 4021–4032
- 52 Zhang Z, Xie Y, Li W, et al. Hydrogenation of carbon dioxide is promoted by a task-specific ionic liquid. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 1127–1129
- 53 Yu Y M, Zhang Y P, Fei J H, et al. Silica immobilized ruthenium catalyst for formic acid synthesis from supercritical carbon dioxide hydrogenation II: Effect of reaction conditions on the catalyst performance. *Chin J Chem*, 2005, 23: 977–982
- 54 Zhang Z, Hu S, Song J, et al. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to formic acid promoted by a diamine-functionalized ionic liquid. *ChemSusChem*, 2009, 2: 234–238
- 55 Wesselbaum S, Hintermair U, Leitner W. Continuous-flow hydrogenation of carbon dioxide to pure formic acid using an integrated scCO<sub>2</sub> process with immobilized catalyst and base. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 8585–8588
- 56 Tanaka R, Yamashita M, Nozaki K. Catalytic hydrogenation of carbon dioxide using Ir(III)-pincer complexes. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 14168–14169
- 57 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 Am Chem Soc*, 2011, 133: 9274–9277
- 58 Ahlquist M S G. Iridium catalyzed hydrogenation of CO<sub>2</sub> under basic conditions—Mechanistic insight from theory. *J Mol Catal A: Chem*, 2010, 324: 3–8
- 59 Himeda Y, Onozawa-Komatsuzaki N, Sugihara H, et al. Simultaneous tuning of activity and water solubility of complex catalysts by acid-base equilibrium of ligands for conversion of carbon dioxide. *Organometallics*, 2007, 26: 702–712

- 60 Evans G O, Newell C J. Conversion of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, and alcohols into formate esters using anionic iron carbonyl hydrides. *Inorg Chim Acta*, 1978, 31: L387–L389
- 61 Tai C C, Chang T, Roller B, et al. High-pressure combinatorial screening of homogeneous catalysts: Hydrogenation of carbon dioxide. *Inorg Chem*, 2003, 42: 7340–7341
- 62 Federsel C, Boddien A, Jackstell R, et al. A well-defined iron catalyst for the reduction of bicarbonates and carbon dioxide to formates, alkyl formates, and formamides. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 9777–9780
- 63 Liao F, Huang Y, Ge J, et al. Morphology-dependent interactions of ZnO with Cu nanoparticles at the materials' interface in selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 2162–2165
- 64 Guo X, Mao D, Lu G, et al. CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared via a route of solid-state reaction. *Catal Commun*, 2011, 12: 1095–1098
- 65 Motokura K, Kashiwame D, Miyaji A, et al. Copper-catalyzed formic acid synthesis from CO<sub>2</sub> with hydrosilanes and H<sub>2</sub>O. *Org Lett*, 2012, 14: 2642–2645
- 66 Shintani R, Nozaki K. Copper-catalyzed hydroboration of carbon dioxide. *Organometallics*, 2013, 32: 2459–2462
- 67 Kim J A, Kim S, Lee J, et al. Photochemical production of NADH using cobaloxime catalysts and visible-light energy. *Inorg Chem*, 2012, 51: 8057–8063
- 68 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 Am Chem Soc*, 2013, 135: 11533–11536
- 69 Das Neves Gomes C, Jacquet O, Villiers C, et al. A diagonal approach to chemical recycling of carbon dioxide: Organocatalytic transformation for the reductive functionalization of CO<sub>2</sub>. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 187–190
- 70 Fuchter M J. N-heterocyclic carbene mediated activation of tetravalent silicon compounds: A critical evaluation. *Chem Eur J*, 2010, 16: 12286–12294
- 71 List B, Lee J W. Mild CO<sub>2</sub> fixation by using PMHS and catalytic NHCs. *Synfacts*, 2012, 8: 447
- 72 Jacquet O, Das Neves Gomes C, Ephritikhine M, et al. Recycling of carbon and silicon wastes: Room temperature formylation of N–H bonds using carbon dioxide and polymethylhydrosiloxane. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 2934–2937
- 73 Liu P, Choi Y M, Yang Y, et al. Methanol synthesis from H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> on a Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> cluster: A density functional study. *J Phys Chem A*, 2009, 114: 3888–3895
- 74 Tominaga K I, Sasaki Y, Kawai M, et al. Ruthenium complex catalysed hydrogenation of carbon dioxide to carbon monoxide, methanol and methane. *J Chem Soc Chem Commun*, 1993, 1993: 629–631
- 75 Wesselbaum S, vom Stein T, Klankermayer J, et al. Hydrogenation of carbon dioxide to methanol by using a homogeneous ruthenium-phosphine catalyst. *Angew Chem*, 2012, 124: 7617–7620
- 76 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
- 77 Huang F, Zhang C, Jiang J, et al. How does the nickel pincer complex catalyze the conversion of CO<sub>2</sub> to a methanol derivative? A computational mechanistic study. *Inorg Chem*, 2011, 50: 3816–3825
- 78 Chakraborty S, Patel Y J, Krause J A, et al. Catalytic properties of nickel bis(phosphinite) pincer complexes in the reduction of CO<sub>2</sub> to methanol derivatives. *Polyhedron*, 2012, 32: 30–34
- 79 Povie G, Villa G, Ford L, et al. Role of catechol in the radical reduction of B-alkylcatecholboranes in presence of methanol. *Chem Commun*, 2010, 46: 803–805
- 80 Fernandez-Alvarez F J, Aitani A M, Oro L A. Homogeneous catalytic reduction of CO<sub>2</sub> with hydrosilanes. *Catal Sci Technol*, 2014, 4: 611–624
- 81 Holbrey J D, Reichert W M, Tkatchenko I, et al. 1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylate: The unexpected synthesis of an ionic liquid precursor and carbene-CO<sub>2</sub> adduct. *Chem Commun*, 2003, (1): 28–29
- 82 Riduan S N, Zhang Y, Ying J Y. Conversion of carbon dioxide into methanol with silanes over N-heterocyclic carbene catalysts. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 3322–3325
- 83 Stephan D W. “Frustrated Lewis pair” hydrogenations. *Org Biomol Chem*, 2012, 10: 5740–5746
- 84 Sgro M J, Stephan D W. Activation of CO<sub>2</sub> by phosphinoamide hafnium complexes. *Chem Commun*, 2013, 49: 2610–2612
- 85 Ashley A E, Thompson A L, O'Hare D. Non-metal-mediated homogeneous hydrogenation of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 9839–9843
- 86 Farkas E, Sunman C J. Chiral synthesis of doxpicomine. *J Org Chem*, 1985, 50: 1110–1112
- 87 Zhao Y, Foo S W, Saito S. Iron/amino acid catalyzed direct N-alkylation of amines with alcohols. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 3006–3009

- 88 Jacquet O, Frogneux X, Das Neves Gomes C, et al. CO<sub>2</sub> as a C<sub>1</sub>-building block for the catalytic methylation of amines. *Chem Sci*, 2013, 4: 2127–2131
- 89 Tlili A, Frogneux X, Blondiaux E, et al. Creating added value with a waste: Methylation of amines with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 2543–2545
- 90 Frogneux X, Jacquet O, Cantat T. Iron-catalyzed hydrosilylation of CO<sub>2</sub>: CO<sub>2</sub> conversion to formamides and methylamines. *Catal Sci Technol*, 2014: 1529–1533
- 91 Park S H, Lee K B, Hyun J C, et al. Correlation and prediction of the solubility of carbon dioxide in aqueous alkanolamine and mixed alkanolamine solutions. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41: 1658–1665
- 92 Cullinane J T, Rochelle G T. Thermodynamics of aqueous potassium carbonate, piperazine, and carbon dioxide. *Fluid Phase Equilib*, 2005, 227: 197–213
- 93 Bates E D, Mayton R D, Ntai I, et al. CO<sub>2</sub> capture by a task-specific ionic liquid. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 926–927
- 94 Yu H, Wu Y T, Jiang Y Y, et al. Low viscosity amino acid ionic liquids with asymmetric tetraalkylammonium cations for fast absorption of CO<sub>2</sub>. *New J Chem*, 2009, 33: 2385–2390
- 95 D'Alessandro D M, Smit B, Long J R. Carbon dioxide capture: Prospects for new materials. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 6058–6082
- 96 Du Y, Wu Y, Liu A H, et al. Quaternary ammonium bromide functionalized polyethylene glycol: A highly efficient and recyclable catalyst for selective synthesis of 5-aryl-2-oxazolidinones from carbon dioxide and aziridines under solvent-free conditions. *J Org Chem*, 2008, 73: 4709–4712
- 97 Hancock M T, Pinhas A R. A convenient and inexpensive conversion of an aziridine to an oxazolidinone. *Tetrahedron Lett*, 2003, 44: 5457–5460
- 98 Song Q W, He L N, Wang J Q, et al. Catalytic fixation of CO<sub>2</sub> to cyclic carbonates by phosphonium chlorides immobilized on fluororous polymer. *Green Chem*, 2013, 15: 110–115
- 99 Kong D L, He L N, Wang J Q. Synthesis of urea derivatives from CO<sub>2</sub> and amines catalyzed by polyethylene glycol supported potassium hydroxide without dehydrating agents. *Synlett*, 2010: 1276–1280
- 100 Kong D L, He L N, Wang Q. Polyethylene glycol-enhanced chemoselective synthesis of organic carbamates from amines, CO<sub>2</sub>, and alkyl halides. *Synth Commun*, 2011, 41: 3298–3307
- 101 Jessop P G, Joó F, Tai C C. Recent advances in the homogeneous hydrogenation of carbon dioxide. *Coord Chem Rev*, 2004, 248: 2425–2442
- 102 Omae I. Aspects of carbon dioxide utilization. *Catal Today*, 2006, 115: 33–52
- 103 Aresta M, Dibenedetto A. Utilisation of CO<sub>2</sub> as a chemical feedstock: Opportunities and challenges. *Dalton Trans*, 2007, (28): 2975–2992
- 104 Dixneuf P H. Bifunctional catalysis: A bridge from CO<sub>2</sub> to methanol. *Nat Chem*, 2011, 3: 578–579
- 105 Werkmeister S, Junge K, Beller M. Catalytic hydrogenation of carboxylic acid esters, amides, and nitriles with homogeneous catalysts. *Org Process Res Dev*, 2014, 18: 289–302
- 106 Balaraman E, Gunanathan C, Zhang J, et al. Efficient hydrogenation of organic carbonates, carbamates and formates indicates alternative routes to methanol based on CO<sub>2</sub> and CO. *Nat Chem*, 2011, 3: 609–614
- 107 Balaraman E, Ben-David Y, Milstein D. Unprecedented catalytic hydrogenation of urea derivatives to amines and methanol. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 123: 11906–11909
- 108 John J M, Bergens S H. A highly active catalyst for the hydrogenation of amides to alcohols and amines. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 10377–10380
- 109 Ito M, Ootsuka T, Watari R, et al. Catalytic hydrogenation of carboxamides and esters by well-defined Cp\**Ru* complexes bearing a protic amine ligand. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 4240–4242
- 110 Huff C A, Sanford M S. Cascade catalysis for the homogeneous hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 18122–18125
- 111 Balaraman E, Fogler E, Milstein D. Efficient hydrogenation of biomass-derived cyclic di-esters to 1,2-diols. *Chem Commun*, 2012, 48: 1111–1113
- 112 Choi J C, He L N, Yasuda H, et al. Selective and high yield synthesis of dimethyl carbonate directly from carbon dioxide and methanol. *Green Chem*, 2002, 4: 230–234
- 113 Balaraman E, Gnanaprakasam B, Shimon L J W, et al. Direct hydrogenation of amides to alcohols and amines under mild conditions. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 16756–16758
- 114 Li H, Wen M, Wang Z X. Computational mechanistic study of the hydrogenation of carbonate to methanol catalyzed by the Ru<sup>II</sup>PNN complex. *Inorg Chem*, 2012, 51: 5716–5727
- 115 Han Z, Rong L, Wu J, et al. Catalytic hydrogenation of cyclic carbonates: A practical approach from CO<sub>2</sub> and epoxides to methanol and diols. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 13041–13045

- 116 Miao C X, Wang J Q, Wu Y, et al. Bifunctional metal-salen complexes as efficient catalysts for the fixation of CO<sub>2</sub> with epoxides under solvent-free conditions. *ChemSusChem*, 2008, 1: 236–241
- 117 Du Y, He L N, Kong D L. Magnesium-catalyzed synthesis of organic carbonate from 1,2-diol/alcohol and carbon dioxide. *Catal Commun*, 2008, 9: 1754–1758
- 118 Aresta M, Dibenedetto A, Nocito F, et al. A study on the carboxylation of glycerol to glycerol carbonate with carbon dioxide: The role of the catalyst, solvent and reaction conditions. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, 257: 149–153
- 119 Ito M, Koo L W, Himizu A, et al. Hydrogenation of *N*-acylcarbamates and *N*-acylsulfonamides catalyzed by a bifunctional [Cp\**Ru*(PN)] complex. *Angew Chem*, 2009, 121: 1350–1353
- 120 John J M, Bergens S H. A highly active catalyst for the hydrogenation of amides to alcohols and amines. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 123: 10561–10564
- 121 Li Y N, He L N, Liu A H, et al. *In situ* hydrogenation of the captured CO<sub>2</sub> to formate with polyethyleneimine and Rh/monophosphine system. *Green Chem*, 2013, 15: 2825–2829
- 122 Cui G, Zheng J, Luo X, et al. Tuning anion-functionalized ionic liquids for improved SO<sub>2</sub> capture. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 125: 10814–10818
- 123 Li Y N, He L N, Lang X D, et al. An integrated process of CO<sub>2</sub> capture and *in situ* hydrogenation to formate using a tunable ethoxyl-functionalized amidine and Rh/bisphosphine system. *RSC Adv*, 2014, 4: 49995–50002
- 124 Wu B, Gao Y, Jin F, et al. Catalytic conversion of NaHCO<sub>3</sub> into formic acid in mild hydrothermal conditions for CO<sub>2</sub> utilization. *Catal Today*, 2009, 148: 405–410
- 125 Federsel C, Jackstell R, Boddien A, et al. Ruthenium-catalyzed hydrogenation of bicarbonate in water. *ChemSusChem*, 2010, 3: 1048–1050
- 126 Himeda Y, Miyazawa S, Hirose T. Interconversion between formic acid and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> using rhodium and ruthenium catalysts for CO<sub>2</sub> fixation and H<sub>2</sub> storage. *ChemSusChem*, 2011, 4: 487–493
- 127 Langer R, Leitius G, Ben-David Y, et al. Efficient hydrogenation of ketones catalyzed by an iron pincer complex. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 123: 2168–2172
- 128 Langer R, Diskin-Posner Y, Leitius G, et al. Low-pressure hydrogenation of carbon dioxide catalyzed by an iron pincer complex exhibiting noble metal activity. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 9948–9952
- 129 Lin H F. The role of aqueous phase hydrogenation on CO<sub>2</sub> capture and conversion. *Energy Fuels*, 2014, 59: 416–417

# *In situ* catalytic hydrogenation of carbon dioxide

LI YuNong<sup>1,2</sup> & HE LiangNian<sup>1</sup>

<sup>1</sup> State Key Laboratory and Institute of Elemento-Organic Chemistry, Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Nankai University, Tianjin 300071, China;

<sup>2</sup> Center for Molecular Science and Engineering, College of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110819, China

Carbon capture and sequestration (CCS) is being explored as potential methods for mitigating CO<sub>2</sub> accumulation. However, the high energy input in desorption/compression processes is a barrier. As a nontoxic, abundant, renewable C<sub>1</sub> building block, CO<sub>2</sub> can be used as an alternative carbonylating reagent to replace phosgene and carbon monoxide in organic synthesis and the chemical industry. The strategy of turning waste gas CO<sub>2</sub> into useful compounds and the use of CO<sub>2</sub> in the production of high-value-added compounds are important topics, especially the reduction of CO<sub>2</sub> to energy products. We describe a strategy involving a combination of CO<sub>2</sub> capture and utilization, in which the captured CO<sub>2</sub> is considered as the substrate for further *in situ* catalytic transformations. This process circumvents the desorption and compression steps, and solves the energy penalty problem in CCS. It also avoids the use of high-pressure CO<sub>2</sub>, which poses safety concerns and is not economically viable. CO<sub>2</sub> molecules can also be activated upon adsorption, which is favorable for subsequent *in situ* conversion under mild conditions. Of the many possible pathways for CO<sub>2</sub> use, *in situ* catalytic hydrogenation is important, and has a wide range of potential application. The CO<sub>2</sub> captured as carbamate or carbonic salts can be *in situ* hydrogenated to formic acid, methanol, and other important energy products. In this review, CO<sub>2</sub> adsorption and chemical fixation methods are briefly introduced, and the catalytic systems for CO<sub>2</sub> hydrogenation are systematically summarized. In particular, the latest progress on *in situ* catalytic hydrogenation and mechanistic understanding at the molecular level is discussed in detail.

**carbon dioxide capture, *in situ* transformation, catalytic hydrogenation, formic acid, methanol, carbon capture and utilization**

doi: 10.1360/N972014-01252

## 补充材料

- 图 S1 CO<sub>2</sub> 还原为化学品和燃料
- 图 S2 甲酸储氢-放氢循环图
- 图 S3 铈(I)和铈(III)氢化物参与催化循环过程
- 图 S4 pH 调控的 CO<sub>2</sub> 催化氢化循环
- 图 S5 Fe(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 催化的 CO<sub>2</sub> 氢化反应机理
- 图 S6 Cu-NHC/硼烷体系中的 CO<sub>2</sub> 还原反应
- 图 S7 锌卡宾/氢硅烷/CO<sub>2</sub> 体系中的氮甲基化反应
- 图 S8 液态胺吸收 CO<sub>2</sub>
- 图 S9 大位阻氨基酸钠盐对 CO<sub>2</sub> 的等摩尔吸附模式
- 图 S10 PEG<sub>6000</sub>(NBu<sub>3</sub>Br)<sub>2</sub> 催化噁唑啉酮的合成
- 图 S11 多氟聚合物负载的季磷盐催化环状碳酸酯的合成
- 图 S12 Ru-[PN]型催化剂促进的环内酰胺氢化反应
- 图 S13 Ru 催化 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的催化氢化反应

本文以上补充材料见网络版 [csb.scichina.com](http://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.