CO₂加氢耦合芳胺和硝基芳烃N-烷基化催化剂研究进展

谢亚飞¹, 左佳昌¹, 柳晓英¹, 杨勇^{2*}, 赵凤玉^{3*}, 袁友珠^{1*}

1. 厦门大学化学化工学院, 能源材料化学协同创新中心, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005;

2. 中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 青岛 266101;

3. 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022

* 联系人, E-mail: yangyong@qibebt.ac.cn; zhaofy@ciac.ac.cn; yzyuan@xmu.edu.cn

2020-10-15 收稿, 2020-12-02 修回, 2020-12-04 接受, 2020-12-08 网络版发表

国家重点研发计划(2017YFA0206801)和国家自然科学基金(21972113)资助

摘要 *N*-烷基芳胺用途广泛, 是石油化工、橡胶产业、染料制备、药物研发和精细化学品合成等领域的重要中间体. 传统的*N*-烷基芳胺合成往往存在原料价格较高、反应设备腐蚀和易于造成环境污染等问题. 近年来, 以储量丰富的温室气体CO₂作为C1资源, 将CO₂加氢与芳胺或硝基芳烃*N*-烷基化耦合制备*N*-烷基芳胺的催化剂研究取得显著进展. 本文综述了CO₂加氢耦合芳胺和硝基芳烃*N*-烷基化催化剂研究进展, 重点介绍CO₂加氢与苯胺、甲基苯胺和硝基苯*N*-烷基化耦合的均相和多相催化剂构效关联、影响因素以及催化反应机理, 并对该领域的催化剂研发前景进行了展望.

关键词 CO₂加氢, *N*-烷基化, 耦合反应, 芳胺, 硝基苯胺, 反应机理

芳胺或硝基芳烃*N*-烷基化产物包括*N*-甲基芳胺、*N,N*-二甲基芳胺、*N*-烷基甲酰胺和*N*-乙基芳胺等. *N*-烷基芳胺作为芳胺或硝基芳烃*N*-烷基化反应的代表性产物, 有广泛用途, 是石油化工、橡胶产业、染料制备、药物研发和精细化学品合成等领域的重要中间体^[1,2]. 传统的*N*-烷基芳胺合成往往存在原料价格较高、反应设备腐蚀和易于造成环境污染等问题. 近些年来, 科研工作者采用甲醇^[3,4]、甲醛^[5,6]、多聚甲醛^[7-9]、甲酸^[10,11]或碳酸二甲酯^[12,13]等为甲基化试剂, 实现*N*-烷基化产物的选择性制备(图1), 并发展光热协同催化方法制备目标产物^[14,15].

另一方面, CO₂作为储量丰富、绿色环保的C1资源, 正广泛应用于合成高附加值化学品^[16-18]. CO₂加氢不仅在甲醇、甲酸、甲烷、二甲醚以及低碳醇的合成中取得了显著进展^[19], 同时也与*C*-烷基化^[20,21]和*N*-烷

基化反应耦合^[22-26]实现高附加值化学品的合成(图2). 近年来, 有机化合物与CO₂加氢耦合构筑C-C和C-N键合成化学品的反应体系相继报道. 例如, 与苯或甲苯烷基化耦合制备甲苯或对二甲苯^[20,21]; 与NH₃反应合成*N,N*-二甲基甲酰胺(*N,N*-dimethylformamide, DMF)^[22-24], 以及利用与芳胺或硝基芳烃耦合*N*-烷基化制备芳胺*N*-烷基化产物^[25-26]. CO₂加氢与*N*-烷基化反应耦合改变了以往采用醇类和卤代烷等原料制备*N*-烷基化产物的方式, 在一定程度上改善了反应过程中高温高压、副反应较多、设备腐蚀和环境污染等问题, 并助力缓解温室气体效应; 同时, 水作为反应过程中的唯一副产物, 使得反应过程更加绿色环保.

CO₂资源化利用是解决温室效应的重要途径之一, 也是绿色化学的前沿领域. 目前, 国内外对CO₂的资源化利用的研究主要集中在两个方面, 即, 生产可再生燃

引用格式: 谢亚飞, 左佳昌, 柳晓英, 等. CO₂加氢耦合芳胺和硝基芳烃*N*-烷基化催化剂研究进展. 科学通报, 2021, 66: 1144-1156

Xie Y F, Zuo J C, Liu X Y, et al. Progress in catalyst developments for CO₂ hydrogenation coupled with *N*-alkylation of arylamines and nitroarenes (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 1144-1156, doi: 10.1360/TB-2020-1311

图1 芳胺或硝基芳烃N-烷基化反应

Figure 1 N-alkylation of arylamines or nitroarenes

图2 CO₂加氢与芳烃烷基化耦合

Figure 2 CO₂ hydrogenation coupled with alkylation reactions of aromatics

料和高附加值非燃料的化工产品^[27]。由于CO₂在热力学上的稳定性和动力学上的惰性，高效催化剂和催化体系的研究是研究的热点和难点^[28]，通过将CO₂加氢与芳胺和硝基芳烃N-烷基化的耦合无疑是一条“一石二鸟”路线。但是，CO₂加氢与芳胺N-烷基化反应耦合，在产物选择性方面存在串联反应的关系(图3)^[25]。以苯胺(aniline, AN)为例，可能的N-烷基化产物主要包括N-苯基甲酰胺(N-phenylformamide, PFA)、N-甲基苯胺(N-methylaniline, MA)、N-甲基甲酰胺苯胺(N-methylformanilide, MFA)和N,N-二甲基苯胺(N,N-dimethylaniline,

DMA)等。此外，均相催化体系存在催化剂与产物难于分离的问题，而多相催化体系存在催化剂烧结失活、稳定性差的问题。基于此，本文综合讨论了CO₂加氢与芳胺和硝基芳烃N-烷基化耦合的催化剂研究进展、对产物选择的控制因素和催化剂作用机理，并对该领域的研究前景进行展望。

1 均相催化剂

在金属有机催化剂作用下，将CO₂加氢制备有价值的C1化学物质甲酸^[29]和甲醇^[30]的研究取得一定进展。此外，研究结果表明，Rh、Ir和Ru等配合物可以催化CO₂还原与伯胺或仲胺生成甲酰胺衍生物^[31]。2013年，Beydoun等人^[32]首次报道了利用均相Ru配合物([Ru(tri-phos)(tmm)])(triphos: 1,1,1-三(二苯基膦甲基)乙烷, tmm: 三亚甲基甲烷)和三氟酞亚胺(trifluoromethanesulfonylimide, HNTf₂)混合可以有效催化CO₂还原与伯、仲胺甲基化的耦合，在150°C、2.0 MPa CO₂、6.1 MPa H₂、10和15 h的反应条件下，DMA收率分别可以达到94%和99%。同年，Li等人^[33]报道了均相Ru配合物([Ru(acac)₃(triphos)])(acac: 乙酰丙酮)与甲磺酸(methanesulfonic acid, MSA)混合催化伯、仲胺的甲基化，在140°C、

图3 CO₂加氢与硝基芳烃和芳胺N-烷基化耦合的反应路线

Figure 3 The reaction route for CO₂ hydrogenation coupled with N-alkylation of nitroarenes and arylamines

2.0 MPa CO₂、6.1 MPa H₂、24和36 h的反应条件下, DMA收率分别可以达到80%和98%。此后, He等人^[34]通过均相Ru配合物[Ru(acac)₃(triphos)]与MSA协同催化, 在160°C、2.0 MPa CO₂、8.0 MPa H₂和16 h的反应条件下, 喹啉*N*-甲基化收率为91%。表1示出了若干均相催化剂对CO₂还原与芳胺*N*-烷基化耦合的催化结果, 还原剂包括H₂、氢硅烷和氢硼烷。

在过去十多年, 研究发现, 在氢硅烷或氢硼烷的存在下, CO₂可以还原为甲酸盐, 而甲酸盐是CO₂加氢与*N*-烷基化耦合反应过程中的重要中间体。于是, 研究利用均相过渡金属配合物与强还原剂组成协同催化体系, 发现该体系对CO₂还原与芳胺耦合*N*-烷基化具有良好的效果, 特别是对单取代仲胺产物有良好的选择性^[35-41]。已报道的在*N*-烷基化产物制备中应用广泛的均相催化体系主要有: Ru配合物^[35,36]、Rh配合物^[37]、Zn配合物^[38,39]、Fe配合物^[40]和Ni配合物^[41], 以及无金属*N*-亲核卡宾(*N*-heterocyclic carbenes, NHCs)化合物^[42,43]和*N*-杂环烯烃化合物(*N*-heterocyclic olefins, NHOs)化合物^[44]等。这些均相催化剂与聚甲基硅氧烷(polymethylhydrosiloxane, PMHS)、苯硅烷(PhSiH₃)、甲基二乙氧基硅烷((EtO)₂MeSiH)、二苯基硅烷(Ph₂-SiH₂)、硼酸(H₃BO₃)和三(五氟苯基)硼烷等产生协同催化作用, 高选择性地合成目标产物。

2 多相催化剂

均相催化普遍存在产物难于分离、催化剂难于循环利用等问题, 进而促进了非均相催化剂在该领域的应用和发展。对CO₂加氢与芳胺或硝基芳烃耦合*N*-烷基化反应, 按反应产物类型可分为甲基化和甲酰化2类; 按还原剂类型可分为H₂、氢硅烷和氢硼烷等3类。表2列出了近年来CO₂加氢与芳胺或硝基芳烃耦合*N*-烷基

化反应的催化剂、反应条件及其催化性能对比结果。可以看出, 可用于CO₂加氢与芳胺或硝基芳烃耦合*N*-烷基化反应的多相催化剂主要有负载型Pd、Re、Pt和Au等贵金属催化剂和负载型Cu非贵金属催化剂, 以及用Zn和Ga等促进的负载型贵金属和非贵金属催化剂。

2.1 Cu基催化剂

Cu是还原性较为适中的活性金属, 在一定程度上可以促进CO₂加氢与*N*-烷基化耦合过程中的还原脱水, 抑制苯环的过度加氢。2014年, Cui等人^[25]报道了第一种可重复使用的多相催化剂CuAlO_x, 应用于CO₂加氢与*N*-烷基化的耦合反应。在3.0 MPa CO₂、6.0 MPa H₂、160°C和24 h条件下, CO₂加氢与AN耦合*N*-烷基化制备MA, 产率可达86%。当反应底物为硝基苯时, 通过把反应温度提高至170°C、反应时间延长至48 h, 可以得到DMA, 收率为86%。然而, 该催化体系1 mol的AN需要38%(mol)的活性金属Cu。Tamura等人^[46]采用简单的浸渍法制备了3wt% Cu/CeO₂催化剂, 在160°C、1 MPa CO₂和7 MPa H₂的反应条件下, AN的转化率为28%, MA的选择性为95%, PFA的选择性为5%。该催化剂循环使用4次后, MA的选择性和转化率基本保持稳定。该研究指出, Cu亚纳米颗粒是其主要活性物质, CeO₂载体能抑制-NH₂中的H被过度取代, 选择性的生成单取代产物。Liu等人^[51]通过沉积-沉淀法制备了5wt% Cu/TiO₂ (P25)催化剂, 在180°C、2 MPa CO₂、4 MPa H₂和36 h的反应条件下, MA的转化率为82%, DMA的选择性为98%, 并且催化剂的活性可以通过再次高温还原恢复。通过傅里叶变换衰减全反射红外光谱法(attenuated total reflection Fourier transformed infrared spectroscopy, ATR-FTIR)观察到波数为2935和2861 cm⁻¹的CHO*振动峰, 通过一系列控制实验, 即在相同H₂氛围下, 分别

表1 均相催化剂对CO₂还原与芳胺*N*-烷基化耦合的催化结果

Table 1 Results of CO₂ reduction coupled with *N*-alkylation of arylamines over homogeneous catalysts

催化剂	底物	产物	活性金属 (%(mol))	压力 (CO ₂ , MPa)	压力 (H ₂ , MPa)	反应温度 (°C)	反应时间 (h)	产物收率 (%)	文献
[Ru(triphos)(tmn)]			2.5	2.0	6	150	15	94.0	[32]
[Ru(acac) ₃ (triphos)]			1.0	2.0	6	140	16	96.0	[33]
[Ru(acac) ₃ (triphos)]			0.5	2.0	8.0	160	16	91.0	[34]

表 2 多相催化剂对CO₂加氢与芳胺和硝基芳胺N-烷基化耦合的催化结果Table 2 Results of CO₂ hydrogenation coupled with *N*-alkylation of arylamines and nitrobenzene over heterogeneous catalysts

催化剂	底物	产物	活性金属 (%(mol))	压力 (CO ₂ , MPa)	压力 (H ₂ , MPa)	反应温度 (°C)	反应时间 (h)	产物收率 (%)	文献
Au/TiO ₂			4.5	2.0	3.0	100	10	99.0	[45]
Cu/CeO ₂			11.7	1.0	7.0	160	4	26.6	[46]
Pd/Al ₂ O ₃			0.2	1.0	2.0	130	24	10.0	[47]
CuAlO _x			38.0	3.0	6.0	160	24	83.0	[25]
Au/Al ₂ O ₃ -VS			0.5	2.0	6.0	140	7	92.0	[48]
Pd/CuZrO _x			0.75	1.0	2.5	150	30	75.0	[26]
Pd/C-3			0.5	4.0	2.0	125	15	4.9	[49]
Pd/NC			37.6	3.0	4.0	130	24	11.0	[50]
Cu/TiO ₂			7.8	2.0	4.0	180	36	80.4	[51]
Re/TiO ₂			2.0	1.0	5.0	200	24	98.0	[52]
Pd-ZnO/TiO ₂			2.8	1.5	4.5	180	24	87.0	[53]
PdGa/TiO ₂			0.3	5.0	5.0	180	10	92.1	[54]
Pt-MoO _x /TiO ₂			2.0	1.0	4.0	200	24	85.0	[55]
CuAlO _x			38.0	3.0	7.0	170	48	86.0	[25]
Pd/CuZrO _x			0.75	1.0	2.5	150	30	70.0	[26]

添加CO₂、甲酸、甲醇和甲醛等进行对照反应, 推测CO₂加氢可能反应中间体是CHO*.

除了H₂作为还原剂的报道外, Chowdhury等人^[56]通过简单浸渍的方法制备了CuBr/ZnO花状纳米孔催化剂, 以PMHS为还原剂, 在0.1 MPa、室温和18 h的反应条件下, 该催化体系显示出对伯和仲胺的甲酰化有良好的催化效果, 其相应甲酰化产物收率分别为90%和

97%. 该工作指出, ZnO可以有效吸附CO₂, Cu(I)位点作为活性位点, CuBr/ZnO循环利用5次, AN的转化率仍在80%以上.

2.2 Pd基催化剂

单一活性金属Pd催化剂用于CO₂加氢与N-烷基化耦合时, 更倾向于得到N-甲酰化产物, 而N-甲酰化产物

作为 CO_2 加氢与芳胺或硝基芳烃 N -甲基化耦合反应的重要中间体. 因此, 对该催化体系的研究将有利于深入认识 CO_2 加氢与 N -烷基化耦合反应的本质. Cui等人^[47]在水热合成 Al_2O_3 -NRs的基础上, 还原沉积Pd得到Pd/ Al_2O_3 -NR-RD催化剂. 该催化体系在1.0 MPa CO_2 、2.0 MPa H_2 、130°C和24 h的反应条件下, CO_2/H_2 和AN或MA发生甲酰化反应, 收率分别为10%和37%. 除了常规的金属氧化物载体, 其他功能化载体材料负载活性金属Pd也被广泛研究, 例如, 羟基功能化碳材料、氮掺杂碳材料或纳米水化镁铝硅酸盐黏土矿物等. Zhang等人^[49]在羟基功能化的碳材料上, 由 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2/\text{C}$ 原位合成了活性纳米Pd/C. 该催化体系在相对温和的条件下, 实现了多种胺类的 N -烷基化, 特别是对初级脂肪族胺的 N -甲酰化. 研究表明, 碳表面-OH官能团可能有助于调节碳表面的亲疏水性, 促进Pd位点附近的 CO_2 和芳胺的吸附. Luo等人^[50]以葡萄糖和三聚氰胺制备的介孔氮掺杂碳(nitrogen-doped carbon materials, NCs)为载体, 制备了一系列Pd/NC催化剂, Pd纳米粒子平均粒径<2.0 nm均匀分布在载体上. 该催化体系在没有任何添加剂的情况下, 能有效地催化胺类化合物与 CO_2/H_2 在乙醇中进行的 N -甲酰化反应. 结果表明, Pd纳米粒子与NCs载体中的季铵盐的相互作用提高了催化剂的催化性能. Dai等人^[57]把活性金属Pd负载于天然坡缕石上, 制备了一系列Pd/PAL(palygorskite, PAL)催化剂, 在<100°C的温和条件下, 不同结构的仲胺和伯胺均可转化为相应的甲酰胺, 且产率良好. 研究表明, 胺类甲酰化产物可能通过甲酸甲酯中间体转化而来.

H_2 作为还原剂已经被广泛研究, 氢硅烷作为还原剂提供H质子也得到了关注. Molla等人^[58]报道了Pd@HMP-1(hypercrosslinked microporous polycarbazole, HMP)和二苯基甲基硅烷可以固定 CO_2 制备氨基甲酸酯. Ghosh等人^[59]发现了Merrifield树脂负载的钯纳米材料Pd-PS-amtp和PMHS的催化体系, 在1.0 MPa CO_2 、50°C和10 h的反应条件下, AN转化为PFA的收率为26%, TOF值为39.6.

2.3 Au基催化剂

活性金属Au相对比较惰性, 在 CO_2 加氢与 N -烷基化耦合中对NPFA与DMA有相对更好的稳定性. Du等人^[48]通过沉积-沉淀法合成了0.5%(mol) Au/ Al_2O_3 -VS催化剂, 在140°C、2.0 MPa CO_2 、6.0 MPa H_2 和7 h的反应条件下, AN转化为DMA, DMA收率达到了92%.

类似地, Mitsudome等人^[45]报道了将4.5%(mol) Au/ TiO_2 催化剂应用于AN的甲酰化, 在100°C、2.0 MPa CO_2 、3.0 MPa H_2 和10 h的反应条件下, PFA收率高达99%. 但该催化体系1 mol的AN需要4.5%(mol)的Au, 存在Au用量偏大的问题. 该体系的可能反应机理如图4所示. 活性金属Au解离 H_2 , 而 TiO_2 吸附活化 CO_2 ; 解离的H质子溢流到 TiO_2 , 与活化的 CO_2 在 TiO_2 的路易斯酸位点原位生成甲酸; 甲酸中间体与吸附在催化剂表面的AN发生亲核取代生成PFA.

2.4 双金属催化体系

贵金属催化剂的加氢能力较强, 可能导致芳环过度加氢等副反应发生而影响产物选择性. 因此, 研究通过掺入Zn和Ga等助剂, 以期在一定程度上改变活性金属电子结构而调控催化剂的反应性能, 并抑制活性金属纳米粒子长大.

Das等人^[43]合成了Pd/CuZrO_x催化剂, 在1.0 MPa CO_2 、2.5 MPa H_2 、150°C和30 h条件下, 用 CO_2/H_2 催化AN或硝基苯合成MA, 收率分别为75%和70%. Kon等人^[55]首先报道Pt和MoO_x共负载于 TiO_2 , 可以作为无溶剂条件下脂肪胺和芳香仲胺与 CO_2/H_2 直接甲基化的有效催化剂, 在200°C、0.5 MPa CO_2 、5.0 MPa H_2 和24 h的反应条件下, DMA收率达到了85%. 实验证明, HCOOH和MFA可能是反应关键中间体. Su等人^[54]通过沉积-沉淀法制备了一种高效和可循环的负载型PdGa/ TiO_2 催化剂, 用于MA与 CO_2 加氢耦合 N -甲基化. 在180°C、5 MPa CO_2 、5 MPa H_2 和10 h的反应条件下, 获得MA转化率为98%, DMA选择性为94%. Ju等

图4 Au/ TiO_2 催化剂上 CO_2 加氢与苯胺 N -甲酰化耦合的可能反应路径^[45]

Figure 4 A proposed reaction pathway of coupling CO_2 hydrogenation with N -formylation of aniline over Au/ TiO_2 catalyst^[45]

人^[60]将Pd-Au合金纳米粒子浸渍在聚苯胺功能化碳纳米管(PANI-CNT)上,制得Pd-Au/PANI-CNT双金属合金催化剂,该催化剂对吡咯烷的*N*-甲酰化反应具有良好的催化活性。Zhiani等人^[61]制备了磁性纳米粒子固定化聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)与铜(II)物种组成的催化剂,用于芳胺与CO₂/H₂耦合*N*-甲酰化,在最优反应条件下,AN转化为PFA的收率为66.0%,MA转化为MFA的收率为78%。2020年, Lin等人^[53]报道了一种高效的Pd基催化剂(Pd-ZnO/TiO₂),在180°C、1.5 MPa CO₂、4.5 MPa H₂和24 h的反应条件下,MA转化率为87.0%,DMA选择性为99.9%。该工作指出,在Pd/TiO₂中引入ZnO,经预处理后形成的PdZn合金有如下作用:(1)有利于CO₂加氢活化产生甲酸;(2)可促使MA与HCOOH发生*N*-烷基化生成MFA;(3)有助于MFA在催化剂表面的吸附,以及MFA进一步加氢得到DMA;(4)可抑制C-N键断裂产生PFA或MA的副反应,进而提高MA的转化率和DMA的选择性。

2.5 其他金属催化体系

除了活性金属Cu、Pd和Au等外,其他金属氧化物和复杂多相催化剂也时有报道。Toyao等人^[52]发现Re/TiO₂对多种化合物选择性加氢反应有很高活性,包括酯类转化为醇类、酰胺类转化为胺类和MA与CO₂加氢耦合转化为DMA。例如,该催化体系在200°C、1.0 MPa CO₂、5.0 MPa H₂和24 h的反应条件下,获得DMA收率为98%。尽管如此,当一些催化体系用于芳胺与CO₂加氢耦合的*N*-烷基化时,往往生成*N*-甲酰化产物,这可能与活性金属性质以及金属与载体间的相互作用有关联。Sreenivasulu等人^[62]提出了ZrPO₄纳米颗粒可用于AN与CO₂和甲醇的酰胺化反应,该纳米材料在1.03 MPa CO₂、150°C和12 h条件下,可将AN转化为乙酰苯胺产物,AN转化率为12.9%,乙酰苯胺选择性为85%。此外, Sim等人^[63]合成了一种新的Ag@ZIF(zeolitic imidazolate frameworks, ZIF)材料用于AN和CO₂加氢反应耦合,在25°C和大气压条件下,得到*N*-苯基氨基甲酸。研究表明,不可混溶的底物将选择性地聚集在ZIF和固体纳米颗粒的界面,是室温和常压条件下可进行反应的关键。

采用非氢气的一些强还原剂体系也备受关注。例如, Nale等人^[64]报道了一种有机胺改性的介孔Al₂O₃@MCM-41催化剂,以二甲基胺硼烷(dimethylamine borane, DMAB)为强还原剂,在Al₂O₃@MCM-41(15wt%)、

DMAB(2 mmol)、100°C和6 h的反应条件下,AN甲酰化转化为PFA的收率为91%。此后, Saptal等人^[65]通过聚合物离子液体(polymeric ionic liquids, PILs)负载钌纳米粒子(Ru NPs)制备了Ru@PsIL催化剂,以DMAB为强还原剂,催化芳胺的*N*-甲酰化反应。结果表明,伯胺和仲胺甲酰化产物的收率分别为80%和93%,TON值分别为266和310,TOF值分别为44.4和51.6。Khatun等人^[66]制备了氨改性的Zn基氧化石墨烯催化剂Zn(II) DETA@-GO(DETA: 二乙烯三胺, GO: 氧化石墨烯),以PMHS为还原剂,催化芳香族和脂肪胺的*N*-甲酰化反应。在0.1 MPa CO₂、80°C和10 h反应条件下,AN转化率为100%,PFA收率为93%,TOF为13.16;该催化剂循环利用6次仍然保持较高活性。Xie等人^[67]发现了甜菜碱与PhSiH₃催化体系可以固定CO₂与芳胺,在室温、0.5 MPa CO₂和6 h反应条件下,AN转化为PFA的收率为85%。

Zhao等人^[68]制备了具有丰富的Ti空位缺陷和高还原能力的Pt单原子催化剂(Pt₁/Ti_{3-x}C₂T_y)。该催化剂通过使用超薄二维Ti_{3-x}C₂T_yMXene(C₂T_yMXene: 表面有羟基或末端氧的过渡金属碳氮材料)纳米薄片在室温下进行自还原稳定处理得到。由Pt₁/Ti_{3-x}C₂T_y和三乙基硅烷(Et₃SiH)组成的催化体系可以在140°C、常压条件下催化AN的*N*-甲酰化反应(图5),PFA的收率为97%、选择性为100%。可能的反应机理认为包含若干基元反应(图5)。其中,步骤1: Et₃SiH在活性金属Pt作用下脱氢还原;步骤2: CO₂插入活化的Et₃SiH的Si-H;步骤3: 芳胺上带有孤对电子的-NH₂进攻CO₂的C原子,发生C-N偶联;步骤4: 还原消除,得到PFA。

3 产物选择性影响因素

由于CO₂加氢与芳胺*N*-烷基化反应耦合在产物选择性方面存在串联反应的关系^[25],影响产物选择性的主要因素包括活性金属、载体材料和反应条件(温度、压力、CO₂/H₂比例,CO₂/H₂进气顺序与进气量)等。此外,为避免芳环加氢饱和以及由此产生更多副产物等干扰,必须考虑活性金属的自身还原性以及与载体的强相互作用等因素。因此,在催化剂制备方面,对于还原性适中的活性金属^[69,70],虽可能避免芳环加氢等副反应,但需考虑如何进一步强化催化性能;对于还原性较强的金属^[26,53,54],则通过添加金属助剂以改变电子结构而优化催化性能,提高产物选择性。

N-烷基化产物的影响因素除了活性金属自身性质,

图5 Pt单原子催化剂 $\text{Pt}_1/\text{Ti}_{3-x}\text{C}_2\text{T}_y$ 上苯胺 N -甲酰化反应的可能反应机理. Reprinted from with permission from Ref. [68], © American Chemical Society

Figure 5 A proposed reaction mechanism of N -formylation of aniline over single Pt catalyst $\text{Pt}_1/\text{Ti}_{3-x}\text{C}_2\text{T}_y$. Reprinted from with permission from Ref. [68], © American Chemical Society

载体酸碱性, 及其强相互作用外, 反应条件也至关重要. 在催化剂载体材料方面, 文献中多选择可还原性金属氧化物、不可还原性金属氧化物、天然坡缕石、分子筛(MCM-41)、和石墨烯($\text{Ti}_{3-x}\text{C}_2\text{T}_y\text{MXene}$)等^[26,45-48,57,64,68]. 可还原性氧化物载体主要包括 TiO_2 和 CeO_2 ; 不可还原性氧化物载体材料主要包括 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 和 ZrO_2 等. 考虑到活性金属与载体材料强相互作用调变, 对载体材料酸碱性的调控、表面官能团的修饰也多有研究^[48,49]. 对于反应条件而言, CO_2 加氢耦合 N -烷基化反应可能存在这样的关联: (1) 为了达到同样的催化效果, 当反应底物为硝基苯时, 与反应底物为MA相比较, 可能需要相对较高的反应温度以及接近两倍的反应时间. 例如: 尖晶石 CuAlO_x 催化MA和 CO_2 加氢耦合 N -甲基化, 在3.0 MPa CO_2 , 6.0 MPa H_2 , 160°C和24 h的反应条件下, DMA收率为86%; 当反应底物为硝基苯时, 通过把反应温度提高至170°C、反应时间延长至48 h, 才能达到基本相同的收率^[25]; (2) 当反应底物相同, 转化为 N -甲基化双取代产物要比单取代产物需要更高的 H_2/CO_2 的比例以及接近两倍的反应时间. 例如, AN在 H_2/CO_2 比例3:7, 反应时间48 h的反应条

件下, DMA收率为83%. 然而, 在 H_2/CO_2 比例3:6、反应时间24 h, 其他反应条件相同的情况下, MA的收率已经达到86%^[25]. (3) 在相对温和条件下, 醇或醛与芳胺 N -烷基化反应中, 通过调控 CO_2 或 H_2 的进气顺序与进气量, 可以实现目标产物的选择性制备^[3,4]. 例如, 1%(mol)的Pt/C催化苯胺和甲醇的 N -甲基化取代反应, 可以通过通入 H_2 , 抑制苯胺的双取代反应. (4) 针对不同催化体系, 存在最佳反应溶剂, 在纳米催化剂表面促使 $-\text{NH}_2$ 与反应气体接触, 并抑制苯环的加氢, 实现C-N偶联和还原性加氢^[45,46]. 例如, 其他催化体系一般应用正辛烷为溶剂, 而 Au/TiO_2 和 Cu/CeO_2 分别在 N,N -二甲基乙酰胺和甲苯溶剂中达到了良好的催化效果.

4 反应机理

一般认为, 在 CO_2 加氢与硝基苯 N -烷基化耦合的反应过程中, 硝基苯加氢得到AN后, 再与 CO_2 加氢耦合而得到 N -烷基化产物^[25,26], 然而, CO_2 加氢与芳胺 N -烷基化耦合的反应过程仍待进一步研究. CO_2 加氢与芳胺 N -烷基化耦合根据不同的催化体系, 其相应的反应中间体略有不同: (1) CO_2 与AN可以优先反应得到 N -苯基氨基甲酸, 在 H_2 或强还原剂作用下还原得到 N -甲基化产物; (2) 或者 CO_2 加氢优先生成 CHO^* 、 $\text{HCOO}^-/\text{HCOOH}$, 进一步与芳胺发生C-N偶联, 还原脱水得到 N -甲基化产物. 综合文献报道, 对 CO_2 加氢耦合芳胺 N -烷基化的可能反应机理总结如图6所示.

Cui等人^[25]为了探究 CuAlO_x 在反应体系中的催化机理, 通过一系列控制实验, 指出了该类反应产物之间存在串联反应的关系(图6中的Direct reaction route). (1) CO_2/H_2 与AN反应, 加氢脱水转化为PFA中间体; (2) PFA进一步加氢得到MA中间体; (3) MA进一步与 CO_2/H_2 反应, 加氢脱水转化为MFA中间体; (4) MFA进一步加氢得到DMA. Tamura等人^[46]根据活性金属Cu, 提出了更具体的可能反应机理(图6中的Direct reaction route). (1) CO_2 与AN发生C-N偶联得到中间体 N -苯基氨基甲酸; (2) 活性位点 Cu^0 活化 N -苯基氨基甲酸, 同时解离 H_2 ; (3) 活化的 N -苯基氨基甲酸与解离的 H 质子作用, 发生加氢脱水转化为PFA; (4) PFA进一步加氢得到MA. 此外, Lin等人^[53]认为, MA转化率和DMA产量随PdZn合金的量呈线性增加的关系, 并通过FTIR光谱或原位DR-FTIR光谱检测到了反应中生成的MFA和 HCOOH 的中间体, 提出了Pd-ZnO/ TiO_2 催化反应的可能机理. 当MA为反应底物时(图6中的Formic acid

图6 CO₂加氢耦合苯胺和硝基苯N-烷基化的可能反应机理

Figure 6 A proposed reaction mechanism of *N*-alkylation of aniline and nitrobenzene coupled with CO₂ hydrogenation

route). 首先, CO₂加氢得到HCOOH中间体; 然后, 进一步与MA发生C–N偶联加氢脱水得到MFA; 最终, MFA再次加氢还原得到DMA. 这些研究结果表明, 尽管CO₂加氢与芳胺N-烷基化耦合的反应产物间存在串联反应的关系, 选择合适的活性金属与载体材料、控制反应条件, 就可能预测反应路径, 高选择性制备相应的N-烷基化目标产物.

5 催化剂稳定性

目前, CO₂加氢与芳胺N-烷基化耦合相关催化剂的稳定性研究已取得了一定进展. 对于多相催化剂的失活, 比较普遍的因素包括: (1) 中毒失活; (2) 结焦和堵塞, (3) 烧结与热失活. 在CO₂加氢与芳胺N-烷基化耦合的反应中, 催化剂失活多是由上述(2)或(3)等因素所致. 研究表明, 失活催化剂通过一定条件的热处理和还原, 可以实现催化剂活性的再生; 如果能从催化剂制备上进行设计和优化, 抑制其使用过程中的烧结和积碳则更有意义. Liu等人^[51]在研究Cu/TiO₂催化剂上CO₂加氢与MA的N-甲基化耦合时发现, 前2次反应中MA的转化率大约55%, DMA的选择性为>97%, 而在第3和第4次催化剂循环使用中, MA转化率分别下降到35%和29% (图7); 对反应前后催化剂进行表征后, 他们观察到Cu的平均粒径由1.9 nm增加到3.6 nm. 当对回收后的催化

图7 Cu/TiO₂催化剂上CO₂加氢与甲基苯胺N-甲基化耦合的循环使用结果. Reprinted with permission from Ref. [51], © John Wiley and Sons

Figure 7 Recycling results of Cu/TiO₂ catalyst for CO₂ hydrogenation coupled with *N*-methylation of *N*-methylaniline. Reprinted with permission from Ref. [51], © John Wiley and Sons

剂进行简单的热处理, 在450°C的空气中煅烧, 在250°C的氢气中还原, Cu的平均粒径减小到2.4 nm, MA转化率恢复到56%.

此后, Lin等人^[53]发现Pd-ZnO/TiO₂催化剂在循环使用过程中也发生高温烧结和碳沉积现象, 造成MA转化率显著降低 (图8). 催化剂回收时, 反应时间为0.67 h, 转化率和选择性在4次循环中没有太大的变化. 当反应

图8 Pd-ZnO/TiO₂催化剂上CO₂加氢与甲基苯胺N-甲基化耦合的循环使用结果. Reprinted with permission from Ref. [53], © American Chemical Society

Figure 8 Recycling results of Pd-ZnO/TiO₂ catalyst for *N*-methylation of *N*-methylaniline with CO₂ and H₂. Reprinted with permission from Ref. [53], © American Chemical Society

时间延长24 h时, 转化率达到85%左右, DMA的选择性前3次均在99.5%以上. 然而, 在第4次循环时, 转化率下降到59%, DMA选择性保持不变. 根据热重分析, 催化剂第4次循环后, 沉积在催化剂中的碳约为催化剂总重量的46wt%. 此外, 与新鲜催化剂的2.3 nm相比, 金属平均粒径增加到3.0 nm. 由于暴露在PdZn合金中的Pd物种不太可能受到烧结和碳沉积的影响, 因此DMA的高选择性并未改变.

纵观现有文献结果, CO₂加氢与芳胺N-甲基化耦合的催化剂稳定性依然是实用过程必须解决的一个关键问题, 虽可以考虑把失活催化剂进行再生处理, 但为了提高CO₂加氢与N-甲基化耦合反应的催化剂稳定性, 从催化剂制备上采取有效方案, 并适当地控制反应条件, 以抑制烧结和积碳现象.

6 结论与展望

尽管20世纪90年代才提出了利用CO₂和H₂在多相催化剂下对胺类化合物进行甲基化的概念, 直到近年来, 在相对温和的条件下, 以贵金属和非贵金属为基础的多相催化剂才获得令人满意的N-烷基化产物的收率. 本文根据已报道的文献工作, 综合分析了CO₂加氢与芳胺或硝基芳烃耦合N-烷基化的催化剂的活性和稳定性、N-烷基化产物的选择性和影响因素, 以及CO₂加氢与N-烷基化耦合反应的可能机理, 获得一些规律的认

识: (1) 芳胺N-烷基化产物间存在串联反应和芳烃饱和等反应竞争问题, 因此, CO₂加氢与N-烷基化反应耦合需要在相对温和的条件进行, 以规避芳胺自偶联; (2) 由芳胺或硝基芳烃转化为N,N-二烷基化产物, 往往需在制备N-烷基化产物反应条件的基础上, 通过提高H₂/CO₂比例、升高反应温度和延长反应时间等措施来实现; (3) 鉴于CO₂的热力学稳定性和化学惰性, 考虑载体需具备路易斯碱性位, 以吸附、活化CO₂, 同时, 对AN的H质子进行活化.

目前, CO₂加氢与芳胺或硝基芳烃N-烷基化耦合的缺点主要集中在催化剂活性和稳定性、N-烷基化产物选择性、反应条件温和性等方面. 为提高已知催化体系的反应活性和设计新型催化剂, 进一步深入了解反应机理显得尤为重要. 此外, 在对CO₂加氢与芳胺和硝基芳烃N-烷基化耦合理解的基础上, 有选择地把CO₂转化为其他功能化的N-烷基化合物仍有待进一步深化和完善; 而选择地把CO₂转化C₂化合物, 进而与芳胺或硝基芳烃耦合N-烷基化, 则是具有挑战性的课题. 因此, 考虑到动力学方面, 活化CO₂分子或增加亲核试剂C-或N-的亲核性将有助于C-N或C-C键的形成. 我们注意到, 金属框架MOF材料在CO₂加氢制备甲醇^[71]或乙醇^[72,73]中已取得显著进展, 是否可以利用MOF材料、光热协同催化的方式, 实现CO₂加氢与其他功能化烷基化合物制备的耦合, 这些均是我们需要重点关注的问题.

参考文献

- 1 Yang F, Yan X H. Progress in the synthesis of *N*-alkyl anilines (in Chinese). Chem Ind Eng Prog, 2012, 31: 1306–1313 [杨芳, 严新焕. *N*-烷基芳胺合成的研究进展. 化工进展, 2012, 31: 1306–1313]

- 2 Yang X B, Le C G. Progresses of *N*-alkylated reaction (in Chinese). *Chem Bull*, 2012, 75: 1081–1089 [杨小斌, 乐长高. *N*-烷基化反应的研究进展. *化学通报*, 2012, 75: 1081–1089]
- 3 Xu L, Li X N, Zhu Y F, et al. One-pot synthesis of *N,N*-dimethylaniline from nitrobenzene and methanol. *New J Chem*, 2009, 33: 2051–2054
- 4 Zhang L N, Zhang Y, Deng Y Q, et al. Light-promoted *N,N*-dimethylation of amine and nitro compound with methanol catalyzed by Pd/TiO₂ at room temperature. *RSC Adv*, 2015, 5: 14514–14521
- 5 Ke Z G, Yang Z Z, Liu Z H, et al. Cobalt-catalyzed synthesis of unsymmetrically *N,N*-disubstituted formamides via reductive coupling of primary amines and aldehydes with CO₂ and H₂. *Org Lett*, 2018, 20: 6622–6626
- 6 Rong Z M, Zhang W J, Zhang P, et al. One-pot synthesis of *N,N*-dimethylanilines from nitroarenes with skeletal Cu as chemoselective catalyst. *Catal Commun*, 2013, 41: 115–118
- 7 Ge X, Lou C X, Qian C, et al. RANEY® nickel-catalyzed reductive *N*-methylation of amines with paraformaldehyde: Theoretical and experimental study. *RSC Adv*, 2014, 4: 43195–43203
- 8 Ke Z G, Cui X J, Shi F. Water as Co-hydrogen donor in reductive aminations. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 3921–3926
- 9 Dong X S, Wang Z Z, Yuan Y Z, et al. Synergistic catalysis of Cu⁺/Cu⁰ for efficient and selective *N*-methylation of nitroarenes with paraformaldehyde. *J Catal*, 2019, 375: 304–313
- 10 Chen X H, Shen Q J, Li Z J, et al. Metal-free H₂ activation for highly selective hydrogenation of nitroaromatics using phosphorus-doped carbon nanotubes. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 654–666
- 11 Singh A K, Hwang Y H, Kim D P. Heterogeneous PdAg alloy catalyst for selective methylation of aromatic amines with formic acid under an additive-free and solvothermal one-pot condition. *NPG Asia Mater*, 2015, 7: e222
- 12 Cabrero-Antonino J R, Adam R, Junge K, et al. A general protocol for the reductive *N*-methylation of amines using dimethyl carbonate and molecular hydrogen: Mechanistic insights and kinetic studies. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 7956–7966
- 13 Cabrero-Antonino J R, Adam R, Wörn J, et al. Reductive *N*-methylation of amines using dimethyl carbonate and molecular hydrogen: Mechanistic insights through kinetic modelling. *Chem Eng J*, 2018, 351: 1129–1136
- 14 Shiraishi Y, Fujiwara K, Sugano Y, et al. *N*-monoalkylation of amines with alcohols by tandem photocatalytic and catalytic reactions on TiO₂ loaded with Pd nanoparticles. *ACS Catal*, 2013, 3: 312–320
- 15 Zhang L N, Zhang Y, Deng Y Q, et al. Room temperature *N*-alkylation of amines with alcohols under UV irradiation catalyzed by Cu-Mo/TiO₂. *Catal Sci Technol*, 2015, 5: 3226–3234
- 16 Frei M S, Mondelli C, García-Muelas R, et al. Atomic-scale engineering of indium oxide promotion by palladium for methanol production via CO₂ hydrogenation. *Nat Commun*, 2019, 10: 3377
- 17 Li Y H, Cui X J, Dong K W, et al. Utilization of CO₂ as a C1 building block for catalytic methylation reactions. *ACS Catal*, 2017, 7: 1077–1086
- 18 Yu B, Liu Z M. CO₂-involved synthesis of chemicals by the construction of C–N and C–C bonds (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 1452–1464 [于博, 刘志敏. CO₂参与构筑C–N, C–C键合成化学品. *科学通报*, 2015, 60: 1452–1464]
- 19 Ye R P, Ding J, Gong W B, et al. CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis. *Nat Commun*, 2019, 10: 5698
- 20 Ting K W, Kamakura H, Poly S S, et al. Catalytic methylation of aromatic hydrocarbons using CO₂/H₂ over Re/TiO₂ and H-MOR catalysts. *ChemCatChem*, 2020, 12: 2215–2220
- 21 Zuo J C, Chen W K, Liu J, et al. Selective methylation of toluene using CO₂ and H₂ to *para*-xylene. *Sci Adv*, 2020, 6: eaba5433
- 22 Wu Y J, Wang T, Wang H L, et al. Active catalyst construction for CO₂ recycling via catalytic synthesis of N-doped carbon on supported Cu. *Nat Commun*, 2019, 10: 2599
- 23 Cabrero-Antonino J R, Adam R, Beller M. Catalytic reductive *N*-alkylations using CO₂ and carboxylic acid Derivatives: Recent progress and developments. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 12820–12838
- 24 Auer S M, Gredig S V, Koppel R A. Synthesis of methylamines from CO₂, H₂ and NH₃ over Cu-Mg-Al mixed oxides. *J Mol Catal A-Chem*, 1999, 141: 193–203
- 25 Cui X J, Dai X C, Zhang Y, et al. Methylation of amines, nitrobenzenes and aromatic nitriles with carbon dioxide and molecular hydrogen. *Chem Sci*, 2014, 5: 649–655
- 26 Cui X J, Zhang Y, Deng Y Q, et al. *N*-methylation of amine and nitro compounds with CO₂/H₂ catalyzed by Pd/CuZrO_x under mild reaction conditions. *Chem Commun*, 2014, 50: 13521–13524
- 27 Guo L, Miao L N, Liu W Q, et al. Research progress of CO₂ resource utilization (in Chinese). *Chem Eng*, 2019, 47: 6–10 [郭利, 苗利宁, 刘文强, 等. CO₂资源化利用的研究进展. *化学工程*, 2019, 47: 6–10]
- 28 Liu X F, He L N. Utilization of carbon dioxide as a renewable resource in organic synthesis (in Chinese). *Science*, 2018, 70: 14–19 [刘晓放, 何良年. 二氧化碳的高值化利用. *科学*, 2018, 70: 14–19]
- 29 Federsel C, Jackstell R, Beller M. State-of-the-art catalysts for hydrogenation of carbon dioxide. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 6254–6257
- 30 Han Z B, Rong L C, Wu J, et al. Catalytic hydrogenation of cyclic carbonates: A practical approach from CO₂ and epoxides to methanol and diols.

- [Angew Chem Int Ed](#), 2012, 51: 13041–13045
- 31 Liu F C, Abrams M B, Baker R T, et al. Phase-separable catalysis using room temperature ionic liquids and supercritical carbon dioxide. *Chem Commun*, 2001, 5: 433–434
- 32 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
- 33 Li Y H, Sorribes I, Yan T, et al. Selective methylation of amines with carbon dioxide and H₂. [Angew Chem Int Ed](#), 2013, 52: 12156–12160
- 34 He Z H, Liu H Z, Qian Q L, et al. *N*-methylation of quinolines with CO₂ and H₂ catalyzed by Ru-triphos complexes. *Sci China Chem*, 2017, 60: 927–933
- 35 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
- 36 Bontemps S, Vendier L, Sabo-Etienne S. Ruthenium-catalyzed reduction of carbon dioxide to formaldehyde. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 4419–4425
- 37 Chen W C, Shen J S, Jurca T, et al. Expanding the ligand framework diversity of carbodicarbenes and direct detection of boron activation in the methylation of amines with CO₂. [Angew Chem Int Ed](#), 2015, 54: 15207–15212
- 38 Jacquet O, Frogneux X, Das Neves Gomes C, et al. CO₂ as a C1-building block for the catalytic methylation of amines. *Chem Sci*, 2013, 4: 2127–2131
- 39 Yang Z Z, Yu B, Zhang H Y, et al. Fluoro-functionalized polymeric *N*-heterocyclic carbene-zinc complexes: Efficient catalyst for formylation and methylation of amines with CO₂ as a C1-building block. [RSC Adv](#), 2015, 5: 19613–19619
- 40 Frogneux X, Jacquet O, Cantat T. Iron-catalyzed hydrosilylation of CO₂: CO₂ conversion to formamides and methylamines. *Catal Sci Technol*, 2014, 4: 1529–1533
- 41 González-Sebastián L, Flores-Alamo M, García J J. Selective *N*-methylation of aliphatic amines with CO₂ and hydrosilanes using nickel-phosphine catalysts. *Organometallics*, 2015, 34: 763–769
- 42 Das S, Bobbink F D, Laurency G, et al. Metal-free catalyst for the chemoselective methylation of amines using carbon dioxide as a carbon source. [Angew Chem Int Ed](#), 2014, 53: 12876–12879
- 43 Das S, Bobbink F D, Bulut S, et al. Thiazolium carbene catalysts for the fixation of CO₂ onto amines. *Chem Commun*, 2016, 52: 2497–2500
- 44 Saptal V B, Bhanage B M. *N*-heterocyclic olefins as robust organocatalyst for the chemical conversion of carbon dioxide to value-added chemicals. [ChemSusChem](#), 2016, 9: 1980–1985
- 45 Mitsudome T, Urayama T, Fujita S, et al. A titanium dioxide supported gold nanoparticle catalyst for the selective *N*-formylation of functionalized amines with carbon dioxide and hydrogen. [ChemCatChem](#), 2017, 9: 3632–3636
- 46 Tamura M, Miura A, Gu Y, et al. Selective *N*-methylation of aniline to *N*-methylaniline with CO₂ and H₂ by CeO₂-supported Cu sub-nanoparticle catalyst. *Chem Lett*, 2017, 46: 1243–1246
- 47 Cui X J, Zhang Y, Deng Y Q, et al. Amine formylation via carbon dioxide recycling catalyzed by a simple and efficient heterogeneous palladium catalyst. *Chem Commun*, 2014, 50: 189–191
- 48 Du X L, Tang G, Bao H L, et al. Direct methylation of amines with carbon dioxide and molecular hydrogen using supported gold catalysts. [ChemSusChem](#), 2015, 8: 3489–3496
- 49 Zhang Y J, Wang H L, Yuan H K, et al. Hydroxyl group-regulated active nano-Pd/C catalyst generation via *in situ* reduction of Pd(NH₃)₂Cl₂/C for *N*-formylation of amines with CO₂/H₂. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 5758–5765
- 50 Luo X Y, Zhang H Y, Ke Z G, et al. *N*-doped carbon supported Pd catalysts for *N*-formylation of amines with CO₂/H₂. *Sci China Chem*, 2018, 61: 725–731
- 51 Liu K, Zhao Z B, Lin W W, et al. *N*-methylation of *N*-methylaniline with carbon dioxide and molecular hydrogen over a heterogeneous non-noble metal Cu/TiO₂ catalyst. [ChemCatChem](#), 2019, 11: 3919–3926
- 52 Toyao T, Siddiki S M A H, Morita Y, et al. Rhenium-loaded TiO₂: A highly versatile and chemoselective catalyst for the hydrogenation of carboxylic acid derivatives and the *N*-methylation of amines using H₂ and CO₂. *Chem*, 2017, 23: 14848–14859
- 53 Lin W W, Cheng H Y, Wu Q F, et al. Selective *N*-methylation of *N*-methylaniline with CO₂ and H₂ over TiO₂-supported PdZn catalyst. *ACS Catal*, 2020, 10: 3285–3296
- 54 Su X, Lin W W, Cheng H Y, et al. PdGa/TiO₂ an efficient heterogeneous catalyst for direct methylation of *N*-methylaniline with CO₂/H₂. [RSC Adv](#), 2016, 6: 103650
- 55 Kon K, Siddiki S M A H, Onodera W, et al. Sustainable heterogeneous platinum catalyst for direct methylation of secondary amines by carbon dioxide and hydrogen. *Chem*, 2014, 20: 6264–6267
- 56 Chowdhury A H, Kayal U, Chowdhury I H, et al. Nanoporous ZnO supported CuBr (CuBr/ZnO): An efficient catalyst for CO₂ fixation reactions. [ChemistrySelect](#), 2019, 4: 1069–1077
- 57 Dai X C, Wang B, Wang A Q, et al. Amine formylation with CO₂ and H₂ catalyzed by heterogeneous Pd/PAL catalyst. *Chin J Catal*, 2019, 40:

1141–1146

- 58 Molla R A, Bhanja P, Ghosh K, et al. Pd nanoparticles decorated on hypercrosslinked microporous polymer: A highly efficient catalyst for the formylation of amines through carbon dioxide fixation. *ChemCatChem*, 2017, 9: 1939–1946
- 59 Ghosh S, Ghosh A, Biswas S, et al. Palladium grafted functionalized nanomaterial: An efficient catalyst for the CO₂ fixation of amines and production of organic carbamates. *ChemistrySelect*, 2019, 4: 3961–3972
- 60 Ju P P, Chen J Z, Chen A B, et al. *N*-formylation of amines with CO₂ and H₂ using Pd-Au bimetallic catalysts supported on polyaniline-functionalized carbon nanotubes. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 2516–2528
- 61 Zhiani R, Saadati S M, Zahedifar M, et al. Synthesis of new class of copper(II) complex-based FeNi₃/KCC-1 for the *N*-formylation of amines using dihydrogen and carbon dioxide. *Catal Lett*, 2018, 148: 2487–2500
- 62 Sreenivasulu P, Pendem C, Viswanadham N. Nanoparticles of ZrPO₄ for green catalytic applications. *Nanoscale*, 2014, 6: 14898–14902
- 63 Sim H Y F, Lee H K, Han X, et al. Concentrating immiscible molecules at solid@MOF Interfacial nanocavities to drive an inert gas-liquid reaction at ambient conditions. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 17058–17062
- 64 Nale D B, Rath D, Parida K M, et al. Amine modified mesoporous Al₂O₃@MCM-41: An efficient, synergetic and recyclable catalyst for the formylation of amines using carbon dioxide and DMAB under mild reaction conditions. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 4872–4881
- 65 Saptal V B, Sasaki T, Bhanage B M. Ru@PsIL-catalyzed synthesis of *N*-formamides and benzimidazole by using carbon dioxide and dimethylamine borane. *ChemCatChem*, 2018, 10: 2593–2600
- 66 Khatun R, Biswas S, Islam S, et al. Modified graphene oxide based zinc composite: An efficient catalyst for *N*-formylation and carbamate formation reactions through CO₂ fixation. *ChemCatChem*, 2019, 11: 1303–1312
- 67 Xie C, Song J L, Wu H R, et al. Natural product glycine betaine as an efficient catalyst for transformation of CO₂ with amines to synthesize *N*-substituted compounds. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 7086–7092
- 68 Zhao D, Chen Z, Yang W J, et al. MXene (Ti₃C₂) vacancy-confined single-atom catalyst for efficient functionalization of CO₂. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 4086–4093
- 69 Cui X J, Junge K, Beller M. Palladium-catalyzed synthesis of alkylated amines from aryl ethers or phenols. *ACS Catal*, 2016, 6: 7834–7838
- 70 Yu T T, Wang J Q, Li X M, et al. An improved method for the complete hydrogenation of aromatic compounds under 1 bar H₂ with platinum nanowires. *ChemCatChem*, 2013, 5: 2852–2855
- 71 Gutterød E S, Lazzarini A, Fjermestad T, et al. Hydrogenation of CO₂ to methanol by Pt nanoparticles encapsulated in UiO-67: Deciphering the role of the metal-organic framework. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 999–1009
- 72 Zeng L Z, Wang Z Y, Wang Y K, et al. Photoactivation of Cu centers in metal-organic frameworks for selective CO₂ conversion to ethanol. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 75–79
- 73 An B, Li Z, Song Y, et al. Cooperative copper centres in a metal-organic framework for selective conversion of CO₂ to ethanol. *Nat Catal*, 2019, 2: 709–717

Summary for “CO₂加氢耦合芳胺和硝基芳烃*N*-烷基化催化剂研究进展”

Progress in catalyst developments for CO₂ hydrogenation coupled with *N*-alkylation of arylamines and nitroarenes

Yafei Xie¹, Jiachang Zuo¹, Xiaoying Liu¹, Yong Yang^{2*}, Fengyu Zhao^{3*} & Youzhu Yuan^{1*}¹ State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;² Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China;³ Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

* Corresponding authors, E-mail: yangyong@qibebt.ac.cn; zhaofy@ciac.ac.cn; yzyuan@xmu.edu.cn

N-alkyl aromatic amines are widely used as important intermediates in the fields of petrochemical industry, rubber industry, dye preparation, drug research and development and fine chemical synthesis. The traditional synthesis of *N*-alkylarylamines has many problems, such as high price of raw materials, corrosion of reaction equipment and easy to cause environmental pollution. In recent years, great progress has been made in the research of catalysts for coupling CO₂ hydrogenation with *N*-alkylation of arylamines and nitroarenes to prepare *N*-alkyl aromatic amines. The use of abundant greenhouse gas CO₂ as an alternative C1 resource for *N*-alkylation reaction gives water as the only by-product, which makes the reaction greener and environmentally friendly.

In 2013, Beydoun and co-workers first reported that a homogeneous ruthenium complex ([Ru(triphos)(tmm)]) in trifluoroimide (HNTf₂) can effectively catalyze CO₂ hydrogenation coupled with *N*-alkylation of secondary amines and primary amines, giving good product yields. Subsequently, heterogeneous catalytic CO₂ hydrogenation coupled with *N*-alkylation using supported Pd, Rh, Pt, Au, and Cu catalysts and those with Zn and Ga as promoters have been extensively studied. Several catalytic systems showed high selectivity in preparation of *N*-alkylation products under relatively mild conditions. In addition, hydrogen silane and borohydride were used as strong reducing agents to replace H₂, achieving high efficiency in *N*-alkylation of arylamines or nitroarenes, although there exist disadvantages of high toxicity and non-recyclability in these systems.

It was found that the factors affecting the selectivity of *N*-alkylation products mainly include active metals, carrier materials, and reaction conditions (temperature, pressure, CO₂/H₂ ratio, and CO₂/H₂ feed sequence). It mainly manifested that: (1) Active metals with moderate reducing properties can avoid side reactions of aromatic ring hydrogenation; (2) introduction of basic sites in the carrier material can achieve effective adsorption of CO₂ and aniline; (3) when the reaction raw material is aniline or nitrobenzene, compared with MA, the reaction requires an increase in temperature, H₂/CO₂ ratio and reaction time; and (4) a catalyst with high selectivity to the target product should perform well in CO₂ hydrogenation and *N*-alkylation but control the deep reduction of products. Thus, to improve the activity and selectivity of known catalytic system and design a new catalyst, it is of importance to elucidate the reaction mechanism. For instance, with the controlled experiments, in-situ infrared spectroscopic studies and other characterization techniques, the results indicated that the essential intermediates may include HCO*, HCOO⁻, and HCOOH when CO₂ hydrogenation coupled with *N*-alkylation of aniline. Considering the kinetics, activating CO₂ molecule or increasing the nucleophilicity of nucleophiles C- or N- will contribute to the formation of C-N or C-C bonds. Further, the obtained experimental results showed that the recycle stability of catalysts for CO₂ hydrogenation coupled with *N*-alkylation is mainly affected by carbon deposition and sintering of active sites. However, the deactivated catalysts can be readily regenerated by calcination or reduction. Using bimetal catalysts can markedly improve the catalyst performance and stability.

At present, improving the catalyst performance and selectivity to *N*-alkylation products with mild reaction conditions become the issues to focus on. In addition, selective conversion of CO₂ into other functionalized *N*-alkyl compounds remains to be further deepened and improved. Nevertheless, the selective conversion of CO₂ to C₂ compounds for coupling with *N*-alkylation of arylamines or nitroarenes is a challenging topic. We also notice that use of MOF (metal-organic framework) materials as catalysts for CO₂ hydrogenation to synthesize methanol and ethanol has achieved significant progress. MOF materials and photo-thermal synergistic catalysis may be applied to couple CO₂ hydrogenation with *N*-alkylation of aromatics.

This paper reviews the research progress of *N*-alkylation of arylamines and nitroarenes coupled with CO₂ hydrogenation, with emphasis on homogeneous and heterogeneous catalysts for the alkylation of aniline, alkylaniline and nitrobenzene coupled with CO₂ hydrogenation. The structure-performance relationship, influencing factors and catalytic mechanism of the catalysts are discussed. The development prospect of catalysts in this field is also prospected.

CO₂ hydrogenation, *N*-alkylation, coupling reaction, arylamine, nitroarene, catalytic mechanism

doi: 10.1360/TB-2020-1311