CO₂ 均相催化氢化研究进展李 勇^a 王 征^{b,c} 刘庆彬^{*,a}^(a) 河北师范大学化学与材料科学学院 石家庄 050024)^(b) 中国科学院化学研究所 工程塑料重点实验室 北京 100190)^(c) 中国科学院大学 北京 100049)

摘要 由于近年来可持续发展战略的兴起和对全球变暖问题关注, 二氧化碳(CO₂)作为资源用于化学合成已经引起越来越多化学家的兴趣. 而在利用 CO₂ 的研究中, 催化氢化 CO₂ 是 CO₂ 资源利用的重要手段之一, 均相催化反应具有反应条件温和、活性高及催化体系易于调控等优点, 使得 CO₂ 均相催化氢化尤其是催化生产甲酸、甲醛、甲醇以及胺类化合物衍生物等方面成为当前 CO₂ 资源合理利用的重要课题, 具有广阔的应用前景. 对近年来金属有机络合物催化的均相氢化 CO₂ 的研究进展进行了综述, 主要介绍了催化生产甲酸、甲醛、甲醇以及作为 C₁ 合成子方面中的均相催化剂的种类与结构、活性与选择性以及均相催化氢化 CO₂ 的反应机理等方面的研究.

关键词 均相催化氢化; CO₂; 金属有机络合物

Progress in Homogeneous Catalytic Hydrogenation of CO₂Li, Yong^a Wang, Zheng^{b,c} Liu, Qingbin^{*,a}^(a) College of Chemistry and Material Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024)^(b) Key Laboratory of Engineering Plastics and Beijing National Laboratory for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)^(c) University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract In recent years, due to the rising of sustainable development strategies and concerns about global warming, chemists have pay more attention to the application of carbon dioxide (CO₂) as a resource for chemical synthesis. Thereinto, in the research of the using of CO₂, catalytic hydrogenation of CO₂ is one of the momentous means for the utilization of CO₂. The homogeneous catalytic reaction has the advantage of mild reaction condition, high activity and easy regulation of the catalytic system and so forth, so the homogeneous catalytic hydrogenation CO₂ becomes to be a hot topic in utilization of CO₂ resource, especially in the catalytic production of formic acid, formaldehyde, methanol and amine derivatives, it has extensive application prospects. In this paper, the recent progress in the research of homogeneously hydrogenated CO₂ catalyzed by organometallic complexes is reviewed. It included that types and structures, activity and selectivity of homogeneous catalysts for the catalytic production of formic acid, formaldehyde, mathanol and as C₁ synthons, and the advance in the reaction mechanism of homogeneous catalytic hydrogenation of CO₂.

Keywords homogeneous catalytic hydrogenation; carbon dioxide; organometallic complexes

在全球大规模工业化生产的背景下, 随着人类日益增长的能源需求以及不可再生的化石能源的不断消耗, 每年人为的 CO₂ 排放量巨大, CO₂ 过度排放造成温室效应加剧, 气候反常, 迫使人们不得不关注 CO₂ 的再利用等问题^[1]. 为了实现全球温室气体减排目标, 除了增加可再生能源技术的使用和改进效率, 碳捕获和储存也将成为

未来减少二氧化碳的重要手段. 然而, 即使通过广泛实施可再生能源发电来摆脱煤炭发电, 但是来自水泥、钢铁和化工等产业产生的大量 CO₂ 仍然会产生排放. 因此采用 CO₂ 作为碳源, 合成各种有机及高分子产品, 即可减少 CO₂ 排放, 又可以生产高附加值的产品满足人类的需求. 成为全球各国政府与科学界研究的重要课题^[2].

* Corresponding author. E-mail: qbinliu@yahoo.com

Received February 25, 2017; revised March 30, 2017; published online April 21, 2017.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21476060) and the Natural Science Foundation of Hebei Province (No. B2014205049).

国家自然科学基金(No. 21476060)及河北省自然科学基金(No. B2014205049)资助项目.

当今国际上对 CO_2 这一储量丰富的原料的资源化利用, 除植物光合作用之外, 化学法是人工利用 CO_2 最为主要的方法, 根据分子转化类型分为: (1) CO_2 未还原, 生成有机产物^[1-3](如合成尿素、水杨酸、碳酸酯、环碳酸酯、聚碳酸酯类等); (2) CO_2 完全被还原成甲烷或饱和烃^[1,2,3a,3k,4](成为燃料能源); (3) 部分还原并参与合成多种官能团化合物^[1,2,3a,3k,5](图 1)。在众多 CO_2 资源利用的研究方法中, 其中催化氢化 CO_2 的方法是最具吸引力且应用前景符合“绿色化学”理念的方法^[1b,2]。催化氢化 CO_2 是指在一定条件下, 在催化剂的催化作用下, 使 CO_2 和 H_2 (或者其他供氢体)发生还原反应生成甲酸、甲醛、甲醇等有机化合物的方法^[1]。下面将从均相催化氢化 CO_2 成甲酸及衍生物、甲醛、甲醇及作为 C_1 合成子四部分综述 CO_2 催化氢化的研究进展。

图 1 利用二氧化碳作为碳源的氢化反应研究路线的说明性实例

Figure 1 Illustrative examples of the utilization of carbon dioxide as a carbon source by hydrogenation

1 催化氢化 CO_2 成甲酸及衍生物

甲酸是在 1670 年从白蚁和红蚂蚁的毒液中发现的。甲酸作为储氢载体, H_2 存储容量为甲酸分子量的 4.4%, 甲酸常温为液体, 便于运输过程中的存储和取用, 与其他储氢技术相比具有较大的优势。另外甲酸是一种完全可生物降解的且毒性较低的有机化合物^[6], 其在皮革鞣制、纺织和橡胶行业具有广阔的应用市场。自 2006 年初禁用抗生素作为生长促进剂以后, 甲酸在青贮助剂和动物饲料中的使用也在逐年上升, 而自欧盟成立以来, 欧洲成为了该应用的最大消费市场^[3a]。甲酸的年产量已经超过了 60 万吨, 其中 BASF 是甲酸最大的生产商, BASF 生产甲酸的成熟工艺是以甲醇和 CO 为原料, 经过间接羰基化、水解生成甲酸(Scheme 1)。而难题在于甲酸的分离提纯造成的生产成本及能耗过大^[6]。因此开发新型催化剂氢化 CO_2 成甲酸以降低生产成本和能源消耗是一个极具现实意义的课题。

图式 1 目前主要通过 CO 和水解甲酸甲酯生产甲酸的方法
Scheme 1 Current main process for the production of formic acid from CO and water via methyl formate

1.1 将 CO_2 氢化成甲酸和甲酸盐

1935 年由 Farlow 和 Adkins^[7]报道了首例雷尼镍作为催化剂催化氢化 CO_2 成甲酸。之后很少有非均相催化剂被报道。其中 2011 年报道的非均相钨金属负载 Al_2O_3 催化剂在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时显示出对 CO_2 的活性, TON 值达到 120^[8]。一般来说, 由于非均相催化剂的活性仍然有限, 而均相催化剂通过配体的设计在催化 CO_2 表现出更好的性能。近年来, 均相催化氢化 CO_2 成甲酸的报道很多^[1,9], 本文将重点介绍代表性的均相催化剂。

1976 年, Inoue 等^[10]报道了首例用于二氧化碳氢化成甲酸的均相催化剂。其报道了 Pd, Ni, Rh, Ru 和 Ir 的金属络合物, 并测试了单膦和双膦配体催化 CO_2 的活性。认为“第 VIII 族的大多数过渡金属络合物都可作为催化氢化 CO_2 成甲酸的催化剂”。其中 $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_4]$ 的催化活性最高, 在温和条件下 ($25\text{ }^\circ\text{C}$, $2.5 \times 10^6\text{ Pa CO}_2$, $2.5 \times 10^6\text{ Pa H}_2$) 和 NEt_3 存在下 TON 值达到 87。1992 年, Leitner 等^[11]报道了使用由 $[\{\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}\}_2]$ (cod=环辛二烯) 和双齿配体 1,4-双(二苯基膦基)-丁烷(dppb)合成的催化剂, 在 DMSO 中和 NEt_3 存在下以及温和反应条件下 ($25\text{ }^\circ\text{C}$, $2.0 \times 10^6\text{ Pa CO}_2$, $2.0 \times 10^6\text{ Pa H}_2$) TON 值达到 1150, TOF 值为 52 h^{-1} 。

1993 年, Leitner 课题组^[12]报道了首例在水性介质中有效催化氢化 CO_2 的案例。其选用 $[\text{RhCl}(\text{TPPTS})_3]$ (TPPTS=三邻磺酸钠苯基膦)作催化剂, 在二甲胺水溶液及温和条件 ($25\text{ }^\circ\text{C}$, $2.0 \times 10^6\text{ Pa CO}_2$, $2.0 \times 10^6\text{ Pa H}_2$) 下 TON 值达到 3439, TOF 值为 287, 且并没有 N,N -二甲酰胺(DMF)生成。该催化剂在 $81\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应, TOF 值达到了 7260 h^{-1} 。1994 年, Noyori 课题组^[13]引入了超临界 CO_2 (scCO_2) 作为氢化 CO_2 成甲酸的反应介质。通过使用在 scCO_2 中可溶的催化剂 $[\text{RuH}_2(\text{PMe}_3)_4]$ 和 $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ (图 2), 在 $2.05 \times 10^7\text{ Pa}$ 和 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下实现高达 7200 的 TON 和 1400 h^{-1} 的 TOF。

图 2 在超临界 CO_2 中钌金属催化氢化 CO_2 生成甲酸
Figure 2 Catalytic hydrogenation of CO_2 to formic acid by ruthenium in supercritical CO_2 (scCO_2)

2004 年, Himeda 等^[14a]报道了以 Cp^* ($\text{Cp}^* = 1,2,3,4,5$ -五甲基环戊二烯基)为配体合成的半夹心型络合物氢化 KOH 水溶液中 CO_2 的案例. 在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $6.0 \times 10^6\text{ Pa}$ H_2 条件下, 以 $[\text{IrCp}^*\text{Cl}(\text{dhpt})]\text{Cl}$ ($\text{dhpt} = 4,7$ -二羟基-1,10-菲咯啉)作催化剂(Scheme 2, 3, 4), TOF 值达到 $2.3 \times 10^4\text{ h}^{-1}$. 2007 年, 他们用相同的催化剂通过优化条件 TON 达到 1.9×10^5 , TOF 达到 $4.2 \times 10^4\text{ h}^{-1}$. 且通过使用轻微改性的络合物 $[\text{IrCp}^*\text{Cl}(\text{4dhbp})]\text{Cl}$ (5, $\text{4dhbp} = 4,4'$ -二羟基-2,2'-联吡啶)作为催化剂, 使 TON 达到 2.22×10^5 , TOF 达到 $3.3 \times 10^4\text{ h}^{-1}$ ^[14b].

图式 2 Cp^* 和 N-供体为配体合成的半夹心型络合物

Scheme 2 Synthesized half-sandwich complexes with Cp^* and N-donor as ligands

2009 年, Nozaki 课题组^[15]报道了使用 Ir(III) -PNP 螯型络合物氢化 KOH 水溶液中的 CO_2 . 用 $[\text{IrH}_3(\text{PNP})]$ ($\text{PNP} = \text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$)作为催化剂(图 3, 6)在反应温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, TOF 达到 $1.5 \times 10^5\text{ h}^{-1}$; 并且在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 48 h 后 TON 达到 3.5×10^6 , 其对应甲酸盐的浓度约为 0.7 mol/L . 2011 年, Peris 等^[16]报道了带有磺酸盐取代基的 NHC 配体的络合物 $[\text{Ir}_2(\text{AcO})(\text{bis-NHC})]$ (图 3, 7), TON 高达 1.9×10^5 , 其对应甲酸盐的浓度为 $0.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 并且在相似条件下用该络合物以 $i\text{-PrOH}$ 作氢供体, 氢化 CO_2 的 TON 达到 2700. 最近, Pidko 及其同事^[17]报道了用 Ru-PNP 型络合物 $[\text{RuCl}(\text{H})(\text{CO})(\text{PNP})]$ ($\text{PNP} = (2,6\text{-CH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$) (8, 图 3), 在 $1 \times 10^6\text{ Pa}$ H_2 , $3 \times 10^6\text{ Pa}$ CO_2 压力, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下 TOF 高达 $1.1 \times 10^6\text{ h}^{-1}$ 其中对应甲酸盐浓度约 $1.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 在总压只有 $5 \times 10^5\text{ Pa}$ 反应温度为 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 时

图 3 近年来报道的催化氢化 CO_2 生成甲酸的金属催化剂

Figure 3 Metal catalysts for catalytic hydrogenation of CO_2 to formic acid in recent years

TOF 仍然达到 $6.0 \times 10^4\text{ h}^{-1}$, 而在 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下显著降低至 7900 h^{-1} .

1.2 廉价金属催化剂催化氢化 CO_2 成甲酸

贵金属催化剂已经成功地氢化 CO_2 合成甲酸及甲酸盐, 因此可以使用类似生产乙酸或加氢甲酰化生产工艺进行大规模生产, 即使用贵金属催化剂, 采用高效分离产物, 使金属催化剂循环再利用, 实现连续或准连续操作方法也可进行工业化应用, 另外通过开发廉价和储量丰富的非贵金属催化剂降低用于氢化 CO_2 生产成本也十分必要.

2003 年, Jessop 等^[18]使用高压组合筛选法确定金属的催化活性, 这些金属包括 Co , Cr , Fe , In , Mo , Nb 和 Ni , 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)作为碱, 在 $1.0 \times 10^7\text{ Pa}$ 总压力和 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 反应条件下活性最高的组合为 $\text{NiCl}_2/\text{dcpe}$ ($\text{dcpe} = \text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PCy}_2$, $\text{TON} = 117$, $\text{TOF} = 16\text{ h}^{-1}$), $\text{FeCl}_3/\text{dcpe}$ ($\text{TON} = 113$, $\text{TOF} = 15\text{ h}^{-1}$) 和 $\text{MoCl}_3/\text{dcpe}$ ($\text{TON} = 63$, $\text{TOF} = 8\text{ h}^{-1}$), 在 H_2 和 CO_2 总压力为 $2 \times 10^7\text{ Pa}$ 时使用 $[\text{NiCl}_2(\text{dcpe})]$ TON 为 4400. 2010 年, Beller 等^[19a]报道了铁系催化剂 $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2/\text{PP}_3$ [$\text{PP}_3 = \text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$]将碳酸氢钠氢化成甲酸钠, TON 为 660, 其转化率为 88% ($80\text{ }^\circ\text{C}$, $6.0 \times 10^6\text{ Pa}$ H_2). 通过使用四齿配体三[(2-二苯基膦基)苯基](P_4)和空气中稳定的催化剂 $[\text{FeF}(\text{P}_4)][\text{BF}_4]$ 氢化甲醇溶液中的碳酸氢盐^[19b], 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $6.0 \times 10^6\text{ Pa}$ H_2 条件下 TON 达 7546 (产率 77%), TOF 为 377 h^{-1} . 该催化剂也能在甲醇溶液中催化氢化 CO_2 生成甲酸、甲酸甲酯和甲酰胺. 也可在水和 NEt_3 存在下在甲醇溶液中氢化 CO_2 成甲酸, $100\text{ }^\circ\text{C}$, 总压力 $6.0 \times 10^6\text{ Pa}$ 反应 20 h 后 TON 为 1897. 由此看出, 多齿膦配体铁催化剂活性较高.

2011 年, Milstein 等^[20]报道了将 CO_2 氢化成甲酸钠盐的螯型铁络合物. 在温和的反应条件下 ($80\text{ }^\circ\text{C}$, 室温总压力 $1.0 \times 10^6\text{ Pa}$) 使用 Fe(II) 螯型络合物 $[\text{FeH}_2(\text{CO})-(t\text{-Bu-PNP})]$ (9, 图 4)获得 TON 为 788, TOF 为 156 h^{-1} . 此外, 在类似的反应条件下使用相同催化剂和无 CO_2 存在下氢化碳酸氢钠, TON 为 320 (产率 32%). 2012 年, Beller 等^[21]报道了钴催化剂 $\text{Co}(\text{BF}_4)_2/\text{PP}_3$ ($\text{PP}_3 =$ 三[2-(二苯基膦基)乙基]膦或四膦)显示出与之前报道铁催化剂体系类似的活性. 分别用乙酰丙酮钴盐 $[\text{Co}(\text{acac})_2]$, 和 CoCl_2 与 PP_3 组合成催化剂, 在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下催化氢化 CO_2 和碳酸氢钠的 TON 高达 3877, TOF 达到 194 h^{-1} . 催化剂也可用于将 CO_2 氢化成甲酸烷基酯和甲酰胺. Muckerman 等^[22]报道了 $[\text{CoCp}^*(\text{H}_2\text{O})(4\text{-dhbp})]_2^+$ ($4\text{-dhbp} = 4,4'$ -二羟基-2,2'-联吡啶)类的 Ir(III) 催化剂 (10, 图 4). 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $8.0 \times 10^6\text{ Pa}$ 总压力下将碳酸氢盐水溶液中 CO_2 氢化, TOF 为 39 h^{-1} . 同年, Jeletic 等^[23]报道了一

种高活性的钴催化体系, 用 $[\text{Co}(\text{dmpe})_2\text{H}]$ ($\text{dmpe}=1,2$ -双(二甲基膦基)乙烷)(**11**, 图 4)在胺存在下和温和的反应条件下(室温, $2.0 \times 10^6 \text{ Pa}$)将 THF 溶液中 CO_2 氢化成甲酸, TOF 为 $7.4 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$.

图 4 近年来报道的用于氢化 CO_2 生成甲酸的廉价金属催化剂

Figure 4 Nonprecious metal catalysts for the formation of formic acid by hydrogenation of CO_2 reported in recent years

总之, 尽管现在廉价过渡金属催化剂体系的 TON 和 TOF 值通常比最佳的贵金属催化剂体系低两个数量级. 但是通过配体结构的修饰, 有望提高催化剂性能, 并且这些金属的配位特征与性能的关系有待进一步研究.

1.3 在无碱条件下氢化 CO_2 成甲酸

无碱高效氢化 CO_2 成甲酸是十分有吸引力且具有商业前景的课题. 1989 年, Khan 等^[24]报道使用络合物 $\text{K}[\text{RuCl}(\text{EDTA-H})]$ ($\text{EDTA-H}=\text{乙二胺四乙酸盐}$)氢化 CO_2 为甲酸和甲醛, 随后分解成水煤气. 在无碱条件和相对温和的反应条件下($3 \times 10^5 \text{ Pa H}_2$, $1.7 \times 10^6 \text{ Pa CO}_2$, 40°C)甲酸形成的 TOF 为 1200 h^{-1} . 然而, 最初形成的甲酸和甲醛随后分解为 CO 和 H_2O . 因此, 此体系不能选择性地形成甲酸. 2004 年, Fukuzumi 等^[25]报道了首个 CO_2 无碱选择性氢化成甲酸的案例. 用水溶性络合物 $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(4,4'\text{-OMe-bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4)$ ($4,4'\text{-OMe-bpy}=\text{二甲氧基-2,2'-联吡啶}$)(**12**, 图 5)作催化剂在相对温和的条件($5.5 \times 10^6 \text{ Pa H}_2$, $2.5 \times 10^6 \text{ Pa CO}_2$, 40°C)下反应 70 h 生成甲酸, TON 达到 55, 对应甲酸浓度为 0.06

图 5 近年来报道的无碱催化 CO_2 的催化剂

Figure 5 Noalkali-catalyzed CO_2 -catalyzed catalyst reported in recent years

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 2011 年 Joó 等^[26]报道了使用络合物 $[\text{RhCl}(\text{TPPMS})_3]$ 作为催化剂时, 在形成甲酸的水溶液中存在低浓度的甲酸钠, 表明 HCO_2Na 有可能在生成甲酸中对催化剂起活化作用.

在 2014 年, Laurency 等^[27]报道了用不同催化剂和溶剂无碱氢化 CO_2 成甲酸. 用 $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$ ($\text{PTA}=1,3,5$ -三氮杂-7-磷杂金刚烷)(**13**, 图 5)在纯水中中和较高压力下($1.5 \times 10^7 \text{ Pa H}_2$, $5.0 \times 10^6 \text{ Pa CO}_2$, 60°C , 室温)TON 为 159, 甲酸浓度为 $0.204 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 通过减压除去形成的甲酸和溶剂(水)并重新溶解剩余的固体催化剂. 催化剂可重复使用四次而不损失活性.

无碱条件下, 甲酸也可以在有机溶剂中形成, 通过溶剂化效应来改变溶液的平衡. 1992 年, Nicholas 等^[28]报道在四氢呋喃(THF)溶液中将 CO_2 无碱氢化成甲酸. 通过用 $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]\text{BF}_4$ ($\text{nbd}=\text{降冰片二烯}$)催化 CO_2 在干燥 THF 中反应, TON 为 34 (40°C , $4.8 \times 10^6 \text{ Pa H}_2$, $4.8 \times 10^6 \text{ Pa CO}_2$), 对应甲酸浓度为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 在相同的条件下使用含有 $0.4 \text{ vol}\%$ H_2O 水的 THF 溶液时, TON 为 78, 对应甲酸浓度为 $0.11 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 2014 年, Laurency 等^[27]用 $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$ 作为催化剂在无碱条件下, 在乙醇, 甲醇, 乙腈和碳酸亚丙酯中反应, 在 50°C 和 $1.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ ($\text{CO}_2:\text{H}_2=1:1$)条件下反应 120 h 后甲酸浓度为 $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (TON=72). 相同条件下在二甲亚砜(DMSO)中反应, 120 min 后 TON 为 700, 平均 TOF 为 5.8 h^{-1} , 对应甲酸浓度为 $1.93 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 在 $5.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 压力下和 50°C 下, 反应 120 h 后 TON 为 141, 平均 TOF 为 1.2 h^{-1} , 甲酸的浓度仍为 $0.39 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2012 年, Leitner 及其同事^[29]报道了 CO_2 加氢反应在包含甲酸盐阴离子的 1-丙基-2,3-二甲基咪唑甲酸盐 ($[\text{PMMIM}][\text{HCO}_2]$) (**14**, 图 5)中进行时 TON 为 1968, TOF 为 295 h^{-1} , 对应甲酸浓度为 $3.94 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 显然, 从生产甲酸工艺上讲, 在无碱条件下氢化 CO_2 成甲酸更值得深入的研究. 但目前首先应该重点关注对催化剂起激活作用的碱, 因为这可能是在无碱情况下改善催化剂性能的关键^[30]. 其次是由于无碱体系利用 HCOOH 与反应介质的其他强相互作用来补偿不利的熵, 因此不容易进行分离. 由于反应中存在分解反应, 故产物混合物不能在催化剂存在下蒸馏, 因此需要特别考虑用于产物分离和催化剂再循环的替代策略, 固定化催化剂是一种选择.

固定催化剂是在甲酸蒸馏之前将催化剂分离以避免蒸馏时甲酸分解的理想方法. 这个方案可以通过将有机金属催化剂固定在固体载体上或使用多相反应系统来实现. 2004 年, 郑小明课题组^[31,32]报道了固定在氨基官能化二氧化硅上的钌-膦催化剂. 以 PPh_3 作为配体时,

反应效果最好的体系是 $\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3\text{RuCl}_3$. 使用该系统在 $\text{EtOH}/\text{NEt}_3/\text{scCO}_2$ ($80\text{ }^\circ\text{C}$, $4.0 \times 10^6\text{ Pa H}_2$, $1.2 \times 10^7\text{ Pa CO}_2$) 条件下 TOF 高达 1384 h^{-1} . 催化剂可重复使用两次且活性仅有轻微损失. 热过滤试验表明滤液没有催化活性, 从而证明了催化仅发生在固体材料上的假设. 2006 年, 他们^[33]报道了以胺官能团化的聚苯乙烯为载体材料的 $\text{polystyrene-CH}_2\text{NH}(\text{CSCH}_3\text{-RuCl}_3)/\text{PPh}_3$ 催化剂. 2013 年, Hicks 课题组^[34]报道了以介孔二氧化硅为载体的铱催化剂. 在 $\text{H}_2\text{O}/\text{NEt}_3$ ($120\text{ }^\circ\text{C}$, 总压力 $4.0 \times 10^6\text{ Pa}$, 室温) 下 TOF 为 1200 h^{-1} . 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ TOF 仍可达到 880 h^{-1} . 催化剂可以通过过滤来回收并可以重复使用 10 个循环且只有轻微的失活. 在所有这些报道中, 甲酸/胺加合物的溶液可以经过滤较容易地从催化剂中分离, 但是不包括这些溶液的进一步后处理. 而这是最耗费能源的一步. 因此, 开发更好的方法, 整合反应和分离步骤, 对于 CO_2 转化成甲酸实现工业化应用至关重要.

1.4 通过催化氢化 CO_2 合成烷基甲酸酯

目前工业生产烷基甲酸酯是采用两种技术: 羧基化醇和甲酸酯与醇反应 (Scheme 3)^[6]. 甲酸甲酯大部分被用作中间体来生产甲酸和甲酰胺. 少部分的甲酸甲酯用作溶剂、杀虫剂, 或用于固化苯酚-甲醛树脂. 甲酸甲酯还可用作生产葡萄糖酸甲酯、乙二醇、甲基丙酸酯、乙醛、乙酸和碳酸二甲酯. 此外, 甲酸甲酯可用于生产高纯度 $\text{CO}^{[35]}$. 而其他烷基甲酸酯, 例如甲酸乙酯、甲酸异丁酯、甲酸苄酯和甲酸异戊酯可以用作溶剂、香料和调味剂.

图式 3 工业用于生产甲酸烷基酯的反应

Scheme 3 Industrially used reactions for the production of alkyl formates

1995 年, Jessop 和 Noyori 等^[36]报道了在甲醇和超临界 CO_2 下氢化 CO_2 成甲酸甲酯. 使用 $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ 作为催化剂, 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$, $8.0 \times 10^6\text{ Pa H}_2$ 和 $1.25 \times 10^7\text{ Pa CO}_2$ 条件下 TON 为 3500, TOF 为 55 h^{-1} . 1997 年, Baiker 课题组^[37]使用 $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2]$ 在类似条件下使得 TOF 高达 850 h^{-1} , TON 高达 12900. 在 2014 年由 Yadav 等^[38]报道了用相同的反应方法捕获 CO_2 并将其氢化成甲酸甲酯 (Scheme 4). CO_2 可以在 101 kPa 下用 DBU 和甲醇的混合物有效地捕获, 并在 101 kPa 和室温下形成离子液体 $[\text{DBUH}]$ 和碳酸甲酯, 即所谓的“可转换离子液体”.

在廉价金属有机催化剂方面, 1978 年, Evans 等^[39]报道了阴离子铁羰基络合物 $[\text{Fe}_3\text{H}(\text{CO})_{11}]^-$ 在相应的醇

图式 4 捕获 CO_2 并将其氢化成甲酸甲酯的系统

Scheme 4 A system for capturing CO_2 and hydrogenating it to methyl formate

存在下催化氢化 CO_2 转化为甲酸甲酯和甲酸乙酯. 在无碱条件下 ($2.0 \times 10^6\text{ Pa CO}_2$, $2.0 \times 10^6\text{ Pa H}_2$, $175\text{ }^\circ\text{C}$) 反应 96 h 后 TON 为 6. 2010 年, Beller 和同事^[40]表明, 催化剂 $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{PP}_3$ [$\text{PP}_3 = \text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$] 和预催化剂 $[\text{FeH}(\text{H}_2)\text{PP}_3][\text{BF}_4]$ 在相应的醇存在下 ($100\text{ }^\circ\text{C}$, $6.0 \times 10^6\text{ Pa H}_2$, $3.0 \times 10^6\text{ Pa CO}_2$) 可有效地催化 CO_2 氢化为甲酸甲酯 (TON = 585)、甲酸乙酯 (TON = 167) 和甲酸丙酯 (TON = 94). 2012 年, Beller 课题组^[21]用类似的 Co 催化剂 $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{PP}_3$ 或催化剂 $[\text{Co}(\text{H}_2)\text{PP}_3][\text{BPh}_4]$ 在相同的反应条件下得到甲酸甲酯的 TON 为 659, 基于 NEt_3 的产率为 83%, 产生甲酸乙酯的 TON 为 103. 同年, 他们^[19b]报道了使用 $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与四齿配体三[(2-二苯基膦基)甲基]膦得到甲酸甲酯的 TON 为 795. 在甲醇和 NEt_3 的条件下 ($100\text{ }^\circ\text{C}$, $3.0 \times 10^6\text{ Pa H}_2$, $3.0 \times 10^6\text{ Pa CO}_2$) 的选择性为 47%.

因为碱的添加通常会产生甲酸加合物和酯的混合物, 因此在无碱条件下进行反应可以简化后处理. 早在 20 世纪 70 年代的研究中已经在使用路易斯酸或根本没有添加剂, 1983 年 Darensbourg 等^[41]使用 $[\text{Ru}_4\text{H}_3(\text{CO})_{12}]^-$ 在无添加剂的情况下获得甲酸甲酯, TON 为 7. 1995 年 Lau 和 Chen^[42]在乙醇中使用 $[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ 在无碱条件下得到甲酸乙酯的 TON 为 160, TOF 为 20 h^{-1} . 2011 年, Huff 和 Sanford^[43]报道了催化剂 $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{PMe}_3)_4]$ 在 $135\text{ }^\circ\text{C}$, $1.0 \times 10^6\text{ Pa CO}_2$, $3.0 \times 10^6\text{ Pa H}_2$ 和没有添加剂且 NEt_3 存在下以 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 作为路易斯酸条件下, 反应 16 h 后 TON 为 40, TOF 为 32 h^{-1} . 与其他催化剂的组合, 路易斯酸加快了分子醇酯化过程反应速度, 因此系统性地研究路易斯酸作为助催化剂使 CO_2 无碱氢化成甲酸酯对由 CO_2 合成甲酸酯具有重要意义.

1.5 通过催化氢化 CO_2 合成甲酰胺

甲酰胺可以通过 CO_2 与一种或多种含 N—H 官能团的胺反应而得到. 该机理包括将 CO_2 氢化成甲酸铵, 然后脱水缩合成甲酰胺 (Scheme 5)^[44,45]. 甲酰胺和二甲基甲酰胺的制备具有非常高的效率, 几乎可以完全转化并具有选择性. 但基团较大胺的产率较低, CO_2 和胺形成

固体氨基甲酸盐(Scheme 5)似乎是反应效率降低的原因^[46]。然而,此反应受相当复杂的空间和电子因素控制,而这两个因素也会影响胺的碱性强度。

图式 5 由 CO_2 形成甲酰胺和由 CO_2 和胺形成氨基甲酸酯的反应途径

Scheme 5 (a) Reaction pathway for the formation of formamides from CO_2 , and (b) carbamates from CO_2 and amine

1935 年 Farlow 和 Adkins^[47]报道了使用早期的镍催化剂在相应的烷基胺存在下氢化 CO_2 形成甲酰胺的案例。Han 课题组^[48]在 2010 年报道了使用 Cu/ZnO 催化剂使二甲胺在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1.2 \times 10^7\text{ Pa}$ 总压力和在无溶剂条件下 6 h 以 96% 的产率转化成 DMF。在德国 BASF(德国巴斯夫股份公司)的专利中,使用了二氧化钛负载金催化剂合成甲酰胺、DMF 和二丁基甲酰胺^[49,50]。而非均相催化剂的活性迄今为止还很有限。

1970 年, Haynes 等^[51]报道 Co , Rh , Ir , Pt , Pd , Ru 和 Cu 等金属的膦络合物均相催化 CO_2 形成甲酰胺。在 $125\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $5.5 \times 10^6\text{ Pa}$ (室温)下反应 17 h 后的 TON 值分别为 1000 ($[\text{CoH}(\text{dppe})]$), 1200 ($[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$) 和 900 ($[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_3]$)。1994 年 Noyori 等^[52]用催化剂 $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ 在超临界 CO_2 中将 CO_2 氢化成 DMF, 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$, $8.0 \times 10^6\text{ Pa}$ H_2 , $1.3 \times 10^7\text{ Pa}$ CO_2 条件下反应 19 h 后的最大 TON 为 370000, 基于 HNMe_2 的转化率高达 99%。Baiker 课题组^[53]通过使用络合物 $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2]$ 与 scCO_2 生产 DMF 的 TOF 达 360000 h^{-1} 。获得 DMF 的收率高达 85%。最近, 丁奎玲课题组^[54]报道了使用钌螯合物(15~17, 图 6)在 CO_2 和 H_2 中实现各种胺的 *N*-甲酰化。催化剂表现出非常好的效率(转化数在一个批次中高达 1940000)和在 THF 中的选择性。通过进行简单的催化剂再循环过程, 该催化剂重复使用 12 次而没有明显损失。

图 6 基于钌螯合物用于在 CO_2 和 H_2 中实现各种胺的 *N*-甲酰化

Figure 6 Ruthenium pincer-type complexes for *N*-formylation of various amines in CO_2 and H_2

2010 年 Beller 课题组^[19b,21,40]报道了基于铁和钴的

廉价金属催化剂, 用于催化氢化 CO_2 成 DMF 的研究, 该课题组用催化剂 $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{PP}_3$ [$\text{PP}_3 = \text{P}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{PPh}_2)_3$] 以 75% 产率催化形成甲酰胺(TON=727)和以 41% 产率形成 *N*-甲酰基哌啶(TON=373)。并用类似的钴复合物 $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{PP}_3$ 在类似的反应条件下以 73% 产率催化形成 DMF (TON=1308) 和以 70% 的产率形成 *N*-甲酰基哌啶(TON=1254)^[21]。同样, 使用含有四齿配体三[(2-二苯基膦基)苯基]膦的铁催化剂使 TON 高达 4229^[19b]。同时也可以以 39% 产率生成二乙基甲酰胺。

2 催化氢化 CO_2 成甲醛

在 Reuss 所著的书中提到了甲醛(CH_2O)于 1859 年由俄罗斯化学家 Aleksandr Butlerov 首次报道^[55]。甲醛在商业上以环状三聚物 1,3,5-三噁烷或聚合形式的多聚甲醛销售, 是许多材料和有机化合物的重要前体, 其水溶液为“福尔马林”。估计全球每年生产甲醛超过 2000 万吨并且需求仍在增长^[55,56]。甲醛和多聚甲醛是重要的大宗产品, 广泛应用于化工、建筑、木材加工、家具制造和纺织业^[55]。此外, 它也应用于医药相关行业(法医/医院和病理实验室)以及个人护理和消费产品。与甲酸类似, 甲醛也可用于储存 H_2 或 CO 。

2.1 通过氢化催化 CO_2 合成甲醛

2001 年, Lee 课题组^[57]报道了使用非均相 $\text{Pt}/\text{Cu}/\text{SiO}_2$ 催化剂在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $6 \times 10^5\text{ Pa}$ 压力下将 CO_2 氢化成甲醛的案例。但是到目前为止, 直接由 CO_2 均相催化氢化中制备分离甲醛仍然是一个巨大的挑战, 早期报导描述了使用 Schwartz 试剂将二氧化碳化学计量地还原为甲醛^[58]。反应涉及两个步骤: 形成甲醛和 $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})_2]\text{O}$ 络合物(Scheme 6), 随后分解得到 $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCH}_3)(\text{Cl})]$ 和甲醛。此外, Cutler 课题组^[59]报道了异双金属 $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Ru}(\text{CO}_2)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$ 将 CO_2 还原为甲醛衍生物 $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Ru}(\text{CH}_2\text{O})\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$ 。

图式 6 用 Schwartz 试剂将二氧化碳按化学计量还原为甲醛
Scheme 6 Stoichiometric reduction of carbon dioxide to formaldehyde with Schwartz's reagent

2013 年, Sabo-Etienn 等^[60]道了在温和条件下($1 \times 10^5\text{ Pa}$ CO_2 , 室温)以频哪醇硼烷(B-H)作为还原剂钌催化还原 CO_2 形成甲醛的案例。在氢化络合物 $[\text{RuH}_2(\text{H}_2)_2\text{-}(\text{PCy}_3)_2]$ (Cy =环己基)(18, Scheme 7)存在下可以观察到几种由 CO_2 和频哪醇硼烷形成的硼烷化合物, 这些化合

物被认为是形成甲酸和甲醇的中间体^[60]. 向反应溶液中加入甲醇-*d*₄ 通过形成的产物 CD₃OCH₂OD 可以证明甲醛被“捕获”(Scheme 7).

图式 7 钌催化的 CO₂ 还原为甲醛衍生物

Scheme 7 Ruthenium-catalyzed reduction of CO₂ to formaldehyde derivatives

一年后, 此课题组^[60]报道了钌络合物[RuH₂(H₂)₂-(PCyp)₃] (Cyp=环戊基)催化 CO₂ 还原为甲醛并进行分离的案例. Sabo-Etienne 和同事在温和条件(1 × 10⁵ Pa CO₂, 室温)先将其还原为亚胺, 随后亚胺在水中水解为相应的胺和甲醛(Scheme 8).

图式 8 钌催化 CO₂ 还原成原位捕获的甲醛并发生水解

Scheme 8 Ruthenium-catalyzed reduction of CO₂ to *in situ* trapped formaldehyde and subsequent hydrolysis

2014 年, Pechtl 及同事^[61]报道了使用甲醛水溶液和多聚甲醛溶液作为储氢介质的案例. 该课题组使用在空气中稳定的钌催化剂[(Ru(*p*-cymene))₂(*m*-Cl)₂Cl₂], 使得甲醛和多聚甲醛的分解可以在无碱条件下进行. 该催化方法耐氧化并可得到纯的 CO₂ 和 H₂ 混合物. 在 95 °C 时反应 60 min 以 84% 的产率得到 H₂. 甲醛和多聚甲醛在水中反应得到水合醛 H₂C(OH)₂, 由此相比甲酸(氢的质量分数 4.4%)得到较高氢含量的分子(质量分数 8.4%). 由于在形成水合醛中间体涉及了水, 这种方法可以被认为是化学上间接的水分解系统, 其中水用作质子源和作为氢化物源最后形成 H₂ (Scheme 9).

图式 9 在甲醛和水中进行钌催化氢化

Scheme 9 Ruthenium-catalyzed hydrogen formation from formaldehyde and water

3 催化氢化 CO₂ 成甲醇

甲醇在室温下是液体(m.p. = -97.6 °C), 是化学工业最重要的商品之一, 2013 年有 6500 万吨甲醇被消耗^[62]. 甲醇的主要用途是生产甲醛、甲基叔丁基醚(MTBE)和叔戊基甲基醚以及乙酸. 甲醇还可以生产二甲醚、烯烃、甲胺、甲基丙烯酸甲酯和氯甲烷^[62,64,65]. 1986 年 Asinger^[65]提出了偶合能量和物质价值链以甲醇作为中心分子的观点. 2005 年, Olah 等^[66]提出了一种基于类似的“甲醇经济”的观点. 他最近的一本书提供了关于当前技术和可能的未来前景的详细概述.

3.1 通过催化氢化 CO₂ 和 H₂ 合成甲醇

3.1.1 非均相催化氢化 CO₂ 和 H₂ 合成甲醇

当将 CO₂ 加入到合成气流中以调节 C/H 平衡时, 通过非均相催化剂将 CO₂ 和 H₂ 转化为甲醇已经作为当前甲醇生产工艺的重要部分. 估计每年约有 200 万吨二氧化碳以这种方式转化为甲醇^[67]. 目前已知的可以通过催化剂催化氢化的反应有 CO 和 CO₂ 转化为甲醇以及水煤气变换反应(WGS: CO + H₂O → CO₂ + H₂)^[62], 特别是基于 Cu/Zn 氧化物的催化剂. 并且向反应中加入少量(3%)的 CO₂ 气体可以提高甲醇的产率^[68]. 但是, 大量的 CO₂ 或纯 CO₂ 会导致水的形成并降低甲醇的形成速率^[69,70].

1994 年, 在 Sued-Chemie(现为 Clariant)的试点工厂已经开始使用 Cu/Zn/Al 催化剂在 6.0 × 10⁶ Pa 压力和 260 °C 条件下将 CO₂ 氢化成甲醇^[71]. 得到甲醇的转化率约为 35%~45%, 选择性高达 99.96%(不含水). 2012 年, Behrens 等^[72]报道了用多成分催化剂材料 Cu/ZnO/Al₂O₃ 将 CO 和 CO₂ 转化为甲醇, 在 6.0 × 10⁶ Pa 合成气混合物(59.5% H₂, 8% CO₂, 6% CO, 加惰性气体)和 210~250 °C 条件下 TOF 为 75.6 h⁻¹. 同位素标记实验表明由 CO/CO₂/H₂ 合成气混合物形成的甲醇主要来自 CO₂^[73].

3.1.2 均相催化氢化 CO₂ 和 H₂ 合成甲醇

与非均相催化氢化 CO₂ 和 H₂ 合成甲醇相比, 均相催化氢化 CO₂ 和 H₂ 合成甲醇过去研究报道的不多, 但从 1993 年 Sasaki 等^[74]第一次报道了金属有机 Ru₃(CO)₁₂-KI 催化剂体系催化 CO₂ 和 H₂ 形成甲醇以来, 已经成为目前研究的热点. 2011 年, Milsteins 课题组^[75~77]报道了通过氢化 CO₂ 衍生的稳定中间体实现了

由 CO_2 间接转化为甲醇的多步路线(Scheme 10). 他们证明了多功能的 Ru-PNN 钳形络合物 **19** 可以使甲酸甲酯、碳酸二甲酯、氨基甲酸甲酯^[75]、脲衍生物^[76]和甲酰胺^[77]有效氢化而得到产物甲醇. 由于这些底物可以由 CO_2 生产, 因此可以设想通过有机金属催化 CO_2 生产甲醇的间接合成路线. 其中, 通过使用 Ru-PNN 钳形络合物可以将碳酸二甲酯定量地氢化为甲醇, 在 $6.0 \times 10^6 \text{ Pa H}_2$, 145°C 条件下 TOF 高达 2500 h^{-1} . 并可用相同的络合物在 $5.0 \times 10^6 \text{ Pa H}_2$, 110°C 条件下氢化甲酸甲酯获得高达 531 h^{-1} 的 TOF^[77].

图式 10 从 CO_2 合成甲醇的间接途径

Scheme 10 Indirect routes for methanol synthesis from CO_2

丁奎岭课题组^[78]提出了一种通过碳酸亚乙酯间接生产甲醇的方法(Scheme 11), 从而导致了壳牌 Omega 生产工艺的革新. 在 Omega 方法中, 通过在第一步先由环氧乙烷和 CO_2 产生的碳酸亚乙酯, 之后再水解产生乙二醇. 而丁奎岭课题组提出通过氢化来替代水解步骤可以同时生产甲醇. 通过使用 Ru-PNP 型催化剂 **20** 使得生成甲醇的 TON 高达 87000, TOF 高达 1200 h^{-1} .

图式 11 有机金属化合物催化氢化 CO_2 形成乙二醇和甲醇

Scheme 11 Catalytic hydrogenation of CO_2 to ethylene glycol and methanol by organometallic compounds

2011 年, Sanford 课题组^[43]将 Milstein 的甲酸酯氢化

催化剂结合到一锅级联反应中, 他们将 Milstein 催化剂与另一种 Ru 络合物和路易斯酸(Scheme 12, **21** 和 **22**)一起组成三组分催化剂体系, 但效率没有想象的高. 2015 年, 此课题组^[79]报道了类似的将 CO_2 氢化成甲醇的级联反应方法, 其中 DMF 作为中间体而形成(Scheme 12, **21**). 在 HNMe_2 存在下由 CO_2 氢化成 DMF 具有较高的活性和选择性. 此反应的后一步是甲酰胺氢化成甲醇, 而此反应的文献报道较少. Sanford 和同事也报道了在 $5.0 \times 10^6 \text{ Pa H}_2$ 压力和 155°C 下使用 Ru-MACHO-BH₄ 络合物和碱 K_3PO_4 (50 equiv.) 选择性氢化 DMF 至甲醇的案例.

图式 12 通过甲酸烷基酯(上)和 DMF(下)将 CO_2 氢化成甲醇的级联反应

Scheme 12 Cascade reactions for the hydrogenation of CO_2 to methanol via alkyl formate (upper) and DMF (lower)

最近, Olah 和 Prakash 课题组^[80]将均相 Ru 催化剂(图 7, **21**, **23**~**26**)用于通过使用多胺碱来形成氨基甲酸加合物作为反应中的实际底物, 从而由 CO_2 和 H_2 合成甲醇. 多胺可用从只含有约 400 mg/L 的 CO_2 气体混合物中捕获 CO_2 . 这使得使用均相催化剂从空气中捕获 CO_2 并直接催化成甲醇成为可能. 其报道从空气中捕获的 CO_2 形成 CH_3OH 的产率高达 79% ^[80].

2012 年, Klankermayer, Leitner 等^[81]报道了整合甲酸烷基酯的级联反应(Scheme 13); 催化剂体系是钌金属中心和三齿配体 triphos [triphos = 1,1,1-三(二苯基膦基)乙烷]. 催化剂 $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{tmm})]/\text{HNTf}_2$ [HNTf_2 = 双(三氟甲磺酰)胺, tmm = 三甲基甲氧基]**(28)**, Scheme 13)使得 CO_2 在 THF/EtOH 溶剂中氢化为甲醇的 TON 高达 221 ($2.0 \times 10^6 \text{ Pa CO}_2$, $6.0 \times 10^6 \text{ Pa H}_2$, 140°C). 同位素标记实验证明甲醇是由 CO_2 和 H_2 催化产生的, 并且使

图7 几种均相的 Ru 催化剂催化氢化 CO₂ 形成 CH₃OH

Figure 7 Several homogeneous Ru catalysts catalyze the hydrogenation of CO₂ to form CH₃OH

用该催化剂体系也可以进行甲醇的逆向反应. 该催化体系是基于已发现的催化剂体系[Ru(acac)₃]和 triphos 或 [Ru(triphos)(tmm)]在酸性助催化剂存在下^[82]将羧酸酯氢化为相应的醇^[82a,82b,82d~82f,82i], 将酰胺氢化为相应醇和相应的胺^[82c,82g,82i], 将碳酸酯转化为相应的醇以及将脲衍生物转化为相应的胺和甲醇^[82i]. 因此也可以使用催化剂体系 27 或 28 将甲酸甲酯和甲酸乙酯氢化成相应的醇, 相关该体系的研究已有综述^[83].

图式 13 通过甲酸酯将 CO₂ 氢化为甲醇

Scheme 13 Hydrogenation of CO₂ to methanol through a formate ester cascade

详细的机理研究表明, CO₂ 到甲醇的多步转化在没有甲酸烷基酯中间体形成时也可以直接在 Ru-triphos 中心上发生, 从而报道了直接从 CO₂/H₂ 选择性形成甲醇的催化过程^[84]. 在无醇添加剂的情况下使用 [Ru(triphos)(tmm)]/HNTf₂ (28) 反应 64 h 后甲醇 TON 高达 895 (CO₂/H₂ = 1 : 3, 1.2 × 10⁷ Pa 总压, 140 °C). 高压原位

NMR 揭示了阳离子甲酸盐络合物 [Ru(η²-O₂CH)-(triphos)(S)]NTf₂ (29, S = 自由配位点或溶剂) 在溶液中成为催化活性中间体. 基于这一发现, 开发了类似的乙酸基络合物 [Ru(η²-OAc)(triphos)(S)]/NTf₂ (30) 作为前体. 在无任何酸和醇添加剂情况下, 用催化剂前体 30 进行 CO₂ 氢化得到的 TON 为 165 (2.0 × 10⁶ Pa CO₂, 6.0 × 10⁶ Pa H₂, 140 °C), 因此表明酸添加剂仅仅是产生阳离子活性络合物, 正如 NMR 观察到的 [Ru(η²-O₂CH)-(triphos)(S)]⁺.

2017 年, Beller 课题组^[86]报道了第一个使用非贵金属催化剂将 CO₂ 均相氢化为甲醇的案例. 他们使用钴催化剂 [Co(acac)₃]、配体 Triphos 和路易斯酸 HNTf₂, 在 7.0 × 10⁶ Pa H₂, 2.0 × 10⁶ Pa CO₂ 和 100 °C 条件下 THF/EtOH 溶剂中反应 96 h 后生成甲醇的 TON 为 78.

4 催化氢化 CO₂ 作为 C₁ 合成子的反应

2000 年, Tominaga 和 Sasaki^[87]报道了用 CO₂ 和 H₂ 进行烯烃的 C₁ 延长反应 (Scheme 14, a), 在 LiCl 的存在

图式 14 钌催化烯烃与 CO₂/H₂ 的羟甲基化/加氢甲酰化反应

Scheme 14 Ruthenium/Rhodium catalytic hydroxymethylated/hydroformylated the olefins with CO₂/H₂

下使用钌催化剂 $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ 可以由环己烯、 CO_2 和 H_2 以88%的产率获得羟甲基环己烷. 2014年Beller课题组^[88]报道了使用高位阻的亚磷酸酯配体作为改进催化体系效率的方法(Scheme 14, b), 通过使用钌催化剂 $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ 在较低温度下将 CO_2/H_2 更有效地和内烯烃进行羟甲基化. 相比无配体的催化体系, 所需醇的产率得到明显改善. 同年, Dupont等^[89]也报道了使用催化剂 $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ 在催化量的卤素基离子液体 $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ (BMIM : 1-丁基-3-甲基咪唑鎓)存在下取得了很好的活性(Scheme 14, c). 2017年, 丁奎岭课题组^[85]报道了使用铑催化剂 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 和配体 L (Scheme 14)在聚甲基氢硅氧烷(PMHS)、 KF 和路易斯碱 N -甲基吡咯烷酮(NMP)存在下和 2.0×10^6 Pa H_2 和 5×10^5 Pa CO_2 条件下催化 CO_2 和烯烃, 100 °C下反应12 h的TON最高达1000000 (Scheme 14, d).

2009年, Srivastava和Eilbracht^[90]报道了使用催化剂体系 $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]/\text{LiCl}/\text{BTAC}$ (BTAC =苄基三甲基氯化铵)催化 CO_2/H_2 和一系列烯烃以35%~98%的产率生成仲胺和叔胺的氨基甲基化反应(Eq. 1). 2013年, Klankermayer和同事^[91]报道了使用钌催化剂 $[\text{RuCl}(\text{CO})_2]_2/\text{PPh}_3$ 将未活化的烯烃、 CO_2 和 H_2 直接催化形成羧酸的案例(Scheme 15, a), 此催化体系具有

图式 15 钌/铑催化烯烃与 CO_2/H_2 的羟基羰基化/烷氧基羰基化反应

Scheme 15 Ruthenium/rhodium catalyzes the hydrolysis of olefins and CO_2/H_2 hydroxycarbonylated/alkoxycarbonylated reactions

较高的转化率和选择性. 2014年, Beller课题组^[92]报道了使用催化剂体系 $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]/[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 将烯烃、 CO_2 和醇直接转化成羧酸酯的反应(Scheme 15, b). 2015年Fleischer等^[93]报道了间接利用 CO_2 作为 C_1 源转化为 CO 后应用于不同烯烃的烷氧基羰基化反应(Scheme 15, c), 生成相应的酯产物的产率可达92%.

2013年, Klankermayer和同事^[94]报道了以 CO_2/H_2 作为结构单元对伯胺和仲胺直接 N -甲基化的第一个例子. 通过使用催化剂体系 $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{tmm})]/\text{HNTf}_2$ 实现 CO_2/H_2 对芳香族胺的直接 N -甲基化, 显示出较高的反应活性(Scheme 16, a). 同年Beller课题组^[95]也报道了使用催化剂体系 $[\text{Ru}(\text{acac})_3]/\text{triphos}$ 在 LiCl 存在下实现 CO_2/H_2 对芳香族和脂肪族胺的直接 N -甲基化的案例(Scheme 16, b).

图式 16 钌催化 CO_2/H_2 对芳香族和脂肪族胺的 N -甲基化
Scheme 16 N -Methylation of aromatic and aliphatic amines by CO_2/H_2 catalyzed by ruthenium

2013年Klankermayer等^[96]报道了催化剂体系 $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{tmm})]/\text{HNTf}_2$ 能够在相应的反应条件下对甲酰胺进行氢化和 N -甲基化, 作为获得不对称甲基/烷基叔胺的途径(Scheme 17, a), 在标准反应条件和 2.0×10^6 Pa CO_2 , 6.0×10^6 Pa H_2 条件下转化为 N -乙基- N -甲基苯胺的产率为69%. 2014年Leitner课题组^[97]报道了使用相同的催化剂体系 $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{tmm})]/\text{HNTf}_2$ 实现了对 N -(1-苯基乙基)苯胺的 N -甲基化, 该催化体系可以获得最高96%的产率(Scheme 17, b). 催化体系 $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{tmm})]/\text{HNTf}_2$ 也可用于伯胺、羰基底物和 CO_2/H_2 的氢化和 N -甲基化反应. 在标准反应条件下苯胺衍生物和芳族醛可以以较高的产率获得胺. 而苄胺则需要提高反应温度(160 °C)来得到产物(Scheme 17, c).

上述钌催化的氢化/ N -甲基化方法被成功地应用于抗真菌剂布替萘芬(N -(4-叔丁基苄基)- N -甲基-1-萘胺)的合成(Eq. 2)^[97]. 通过 CO_2/H_2 对价廉底物1-萘甲醛和4-叔丁基苄胺的甲基化得到布替萘芬产物. 从分离的亚胺可以以88%的产率得到产物, 也可以三组份偶联以60%

图式 17 钌催化 CO_2/H_2 对乙酰苯胺的氢化/N-甲基化、钌催化 CO_2/H_2 对亚胺的甲基化及钌催化伯胺、羰基底物和 CO_2/H_2 的氢化/N-甲基化反应

Scheme 17 Ruthenium-catalyzed CO_2/H_2 hydrogenation of acetanilide/N-methylation, ruthenium-catalyzed CO_2/H_2 methylation of imines and ruthenium-catalyzed the hydrogenation/N-methylation of primary amines, carbonyl substrates and CO_2/H_2

的产率得到产物。相比由对叔丁基苯甲酸作为底物进行四步反应的常规方法,该方法减少了反应步骤,提高了原子经济百分数(达 85%),并很好地说明了 CO_2/H_2 作为 C_1 合成子的合成潜力,符合“绿色化学”的指标。

除了从 N—H 键上引入甲基以外,2014 年 Beller 课题组^[98]报道了第一个由 CO_2/H_2 进行 C—H 键甲基化的实例(Eq. 3)。通过使用催化剂体系 [Ru(acac)₃]/triphos 并

以甲磺酸(MSA)和 $\text{Al}(\text{OTf})_3$ 作为路易斯酸用于富电子杂芳族化合物的 C—H 键甲基化,并表现出较高的反应产率。

5 总结与展望

综述了近年来金属有机络合物催化的氢化 CO_2 合成甲酸、盐及衍生物、甲醛、甲醇及作为 C_1 合成子合成一些高附加值精细化学品的研究进展。甲酸、盐及衍生物、甲醛、甲醇这些可以基于 CO_2 生产的基础化学品,除用作化学工业的原料外,还具有作为能量载体或储存的潜力。因此作为 CO_2 减排和资源利用的潜力巨大。尽管目前由于成本问题,甲酸、盐及衍生物、甲醛、甲醇这些基础化学品还没有完全由 CO_2 氢化来合成,但处于降低 CO_2 温室气体排放的考虑,研究来自可持续能源氢气的输入,作为未来能源使用,对于充分发挥这种途径的生态效益是非常必要的。更为重要的是,通过均相催化氢化 CO_2 在某一特定区域引入产生 C_1 结构单元,开辟了得到重要的官能团化合物如羧酸、醛、醇和胺等高附加值精细化学品新的绿色合成途径。这些反应建立了能够用于合成具有生物活性复杂分子的高选择性和清洁的合成方法。引入甲基就是一个很好的例子,使用 CO_2/H_2 不仅代替了对环境不太友好的试剂,而且提供了一种新的绿色合成方法。由于 CO_2 和 H_2 是相对低成本的原料,它们的靶向使用不仅可以为生产更高附加值化学品的可持续生产提供直接的经济驱动力。而且可以替代环境不太友好的试剂,使得精细化学品的生产环境资源效率得到提高。总之,最近的均相催化氢化 CO_2 作为 C_1 合成子取得了一些开创性的研究和突破进展,已经证明了利用新型金属有机催化剂以 CO_2/H_2 的组合作为 C_1 合成子进行反应的应用前景。因此金属有机络合物催化的氢化 CO_2 合成甲酸、盐及衍生物,甲醛,甲醇及作为 C_1 合成子合成一些高附加值精细化学品的研究,通过对配体的设计、合成及反应机理的研究,开发一些新的 CO_2 氢化转化方法,一方面可以促进能源系统中可再生氢能源向化学产品的转化,另一方面也减少了当今石油化工工业中的化学生产对环境的影响。因此,通过化学家和化学工程师跨学科的研究可以为能源利用和精细化学品生产的可持续发展做出重要贡献。

References

- [1] (a) Thomas, J. M.; Harris, K. D. M. *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9, 687.
(b) Klankermayer, J.; Wesselbaum, S.; Beydoun, K.; Leitner, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 7296.
- [2] Otto, A.; Grube, T.; Schiebahn, S.; Stoltenab, D. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 3283.
- [3] (a) Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Angelini, A. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 1709.

- (b) Metcalfe, I. S.; North, M.; Pasquale, R.; Thursfield, A. *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 212.
- (c) North, M.; Wang, B.; Young, C. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 4163.
- (d) Chapman, A. M.; Keyworth, C.; Kember, M. R.; Lennox, A. J. J.; Williams, C. K. *ACS Catal.* **2015**, 5, 1581.
- (e) Darensbourg, D. J.; Wilson, S. J. *Green Chem.* **2012**, 14, 2665.
- (f) Ellis, W. C.; Jung, Y.; Mulzer, M.; Di Girolamo, R.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *Chem. Sci.* **2014**, 5, 4004.
- (g) Martinez, J.; Castro-Osma, J. A.; Earlam, A.; Alonso-Moreno, C.; Otero, A.; Lara-Sánchez, A.; North, M.; Rodríguez-Díguez, A. *Chem.-Eur. J.* **2015**, 21, 9850.
- (h) Comerford, J. W.; Ingram, I. D. V.; North, M.; Wu, X. *Green Chem.* **2015**, 17, 1966.
- (i) Martin, C.; Fiorani, G.; Kleij, A. W. *ACS Catal.* **2015**, 5, 1353.
- (j) Buonerba, A.; De Nisi, A.; Grassi, A.; Milione, S.; Capacchione, C.; Vagin, S.; Rieger, B. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 118.
- (k) Mikkelsen, M.; Jørgensen, M.; Krebs, F. C. *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 43.
- [4] (a) Bitter, J. H.; Seshan, K.; Lercher, J. A. *J. Catal.* **1997**, 171, 279.
- (b) Gomes, C. D. N.; Jacquet, O.; Villiers, C.; Thury, P.; Ephritikhine, M.; Cantat, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 187.
- [5] Li, Y.-N.; Ma, R.; He, L.-N.; Diao, Z.-F. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 1498.
- [6] Reutemann, W.; Kieczka H. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [7] Farlow, M. W.; Adkins, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 2222.
- [8] Hao, C.-Y.; Wang, S.-P.; Li, M.-S.; Kang, L.-Q.; Ma, X.-B. *Catal. Today* **2011**, 160, 184.
- [9] (a) Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 259.
- (b) Leitner, W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2207.
- (c) Jessop, P. G.; Joo, F.; Tai, C.-C. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2425.
- (d) Federsel, C.; Jackstell, R.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 6254.
- [10] Inoue, Y.; Izumida, H.; Sasaki, Y.; Hashimoto, H. *Chem. Lett.* **1976**, 863.
- [11] Graf, E.; Leitner, W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 4.
- [12] Gassner, F.; Leitner, W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1465.
- [13] Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Nature* **1994**, 368, 231.
- [14] (a) Himeda, Y.; Onozawa-Komatsuzaki, N.; Sugihara, H.; Arakawa, H.; Kasuga, K. *Organometallics* **2004**, 23, 1480.
- (b) Himeda, Y.; Onozawa-Komatsuzaki, N.; Sugihara, H.; Kasuga, K. *Organometallics* **2007**, 26, 702.
- [15] Tanaka, R.; Yamashita, M.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14168.
- [16] Azua, A.; Sanz, S.; Peris, E. *Chem.-Eur. J.* **2011**, 17, 3963.
- [17] (a) Filonenko, G. A.; Putten, R. V.; Schulpens, E. N.; Hensen, E. J. M.; Pidko, E. A. *ChemCatChem* **2014**, 6, 1526.
- (b) Filonenko, G. A.; Conley, M. P.; Copéret, C.; Lutz, M.; Hensen, E. J. M.; Pidko, E. A. *ACS Catal.* **2013**, 3, 2522.
- [18] Tai, C.-C.; Chang, T.; Roller, B.; Jessop, P. G. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7340.
- [19] (a) Federsel, C.; Boddien, A.; Jackstell, R.; Jennerjahn, R.; Dyson, P. J.; Scopelliti, R.; Laurenczy, G.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 9777.
- (b) Ziebart, C.; Federsel, C.; Anbarasan, P.; Jackstell, R.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Beller, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 20701.
- [20] Langer, R.; Diskin-Posner, Y.; Leitner, G.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 9948.
- [21] Federsel, C.; Ziebart, C.; Jackstell, R.; Baumann, W.; Beller, M. *Chem.-Eur. J.* **2012**, 18, 72.
- [22] Badiei, Y. M.; Wang, W.-H.; Hull, J. F.; Szalda, D. J.; Muckerman, J. T.; Himeda, Y.; Fujita, E. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 12576.
- [23] Jeletic, M. S.; Mock, M. T.; Appel, A. M.; Linehan, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 11533.
- [24] Taqui Khan, M. M.; Halligudi, S. B.; Rao, N. N.; Shukla, S. *J. Mol. Catal.* **1989**, 51, 161.
- [25] Hayashi, H.; Ogo, S.; Fukuzumi, S. *Chem. Commun.* **2004**, 2714.
- [26] Zhao, G.; Joó, F. *Catal. Commun.* **2011**, 14, 74.
- [27] Moret, S.; Dyson, P. J.; Laurenczy, G. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4017.
- [28] Tsai, J. C.; Nicholas, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5117.
- [29] Wesselbaum, S.; Hintermair, U.; Leitner, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 8585.
- [30] Mondal, B.; Neese, F.; Ye, S.-F. *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 7192.
- [31] (a) Zhang, Y.-P.; Fei, J.-H.; Yu, Y.-M.; Zheng, X.-M. *Catal. Lett.* **2004**, 93, 231.
- (b) Zhang, Y.-P.; Fei, J.-H.; Yu, Y.-M.; Zheng, X.-M. *Catal. Commun.* **2004**, 5, 643.
- [32] Yu, Y.-M.; Zhang, Y.-P.; Fei, J.-H.; Zheng, X.-M. *Chin. J. Chem.* **2005**, 23, 977.
- [33] Yu, Y.-M.; Fei, J.-H.; Zhang, Y.-P.; Zheng, X.-M. *Chin. Chem. Lett.* **2006**, 17, 1097.
- [34] Xu, Z.; McNamara, N. D.; Neumann, G. T.; Schneider, W. F.; Hicks, J. C. *ChemCatChem* **2013**, 5, 1769.
- [35] Arpe, H.-J. *Industrial Organic Chemistry*, Vol. 5, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [36] Jessop, P. G.; Hsiao, Y.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 707.
- [37] Krücher, O.; Koppel, R. A.; Baiker, A. *Chem. Commun.* **1997**, 453.
- [38] Yadav, M.; Linehan, J. C.; Karkamkar, A. J.; Eide, E. V. D.; Heldebrandt, D. J. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 9849.
- [39] Evans, G. O.; Newell, C. J. *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 31, L387.
- [40] Federsel, C.; Boddien, A.; Jackstell, R.; Jennerjahn, R.; Dyson, P. J.; Scopelliti, R.; Laurenczy, G.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 9777.
- [41] Darensbourg, D. J.; Ovalles, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3750.
- [42] Chen, Y.-Z.; Lau, C. P. *J. Mol. Catal. A* **1995**, 101, 33.
- [43] Huff, C. A.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 18122.
- [44] Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 259.
- [45] Jessop, P. G. In *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation* Eds.: Vries, J. G. D.; Elsevier, C. J., Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, p. 489.
- [46] Schmid, L.; Schneider, M. S.; Engel, D.; Baiker, A. *Catal. Lett.* **2003**, 88, 105.
- [47] Farlow, M. W.; Adkins, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 2222.
- [48] Liu, J.-L.; Guo, C.-K.; Zhang, Z.-F.; Jiang, T.; Liu, H.-Z.; Song, J.-L.; Fan, H.-L.; Han, B.-X. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 5770.
- [49] Schaub, T.; Paciello, R.; Pazicky, M.; Fachinetti, G.; Preti, D. *WO 2013014160*, **2013** [*Chem. Abstr.* **2013**, 158, 218798].
- [50] Schaub, T.; Paciello, R.; Pazicky, M.; Fachinetti, G.; Preti, D. *US 20130102807*, **2013** [*Chem. Abstr.* **2013**, 158, 576492].
- [51] Haynes, P.; Slaugh, L. H.; Kohnle, J. F. *Tetrahedron Lett.* **1970**, 365.
- [52] Jessop, P. G.; Hsiao, Y.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8851.
- [53] Krücher, O.; Koppel, R. A.; Baiker, A. *Chem. Commun.* **1997**, 453.
- [54] Zhang, L.; Han, Z.; Zhao, X.; Wang, Z.; Ding, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 6186.
- [55] Reuss, G.; Disteldorf, W.; Gamer, A. A. O. *Hilt in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [56] Wang, Z.-C.; Dietl, N.; Kretschmer, R.; Ma, J.-B.; Weiske, T.; Schlangen, M.; Schwarz, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 3703.
- [57] Lee, D.-K.; Kim, D.-S.; Kim, S.-W. *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, 15, 148.
- [58] Gambarotta, S.; Strologo, S.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Guastini, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6278.
- [59] (a) Tso, C. C.; Cutler, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6069.
- (b) Steffey, B. D.; Vites, J. C.; Cutler, A. R.; *Organometallics* **1991**, 10, 3432.
- [60] Bontemps, S.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4419.
- [61] Heim, L. E.; Schlöer, N. E.; Choi, J. H.; Precht, M. H. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3621.
- [62] Bertau, M.; Offermanns, H.; Plass, L.; Schmidt, F.; Wernicke, H.-J.

- Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future* Springer, Amsterdam, **2013**.
- [63] Arpe, H.-J. *Industrial Organic Chemistry*, Vol. 5, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [64] Baerns, M.; Behr, A.; Brehm, A.; Gmehling, J.; Hofmann, H.; Onken, U.; Renken, A. *Technische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [65] Asinger, F. *Methanol—Chemie- und Energierohstoff*, Springer, Heidelberg, **1986** (in German).
- [66] (a) Olah, G. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 2636.
(b) Olah, G. A.; Goepfert, A.; Prakash, G. K. S. *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [67] Markewitz, P.; Kuckshinrichs, W.; Leitner, W.; Linssen, J.; Zapp, P.; Bongartz, R.; Schreiber, A.; Muller, T. E. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7281.
- [68] Davies, P.; Snowden, F.; Bridger, G. W.; Hughes, D. O.; Young, P. W. *DE 1241429*, **1963**.
- [69] Lim, H.-W.; Park, M.-J.; Kang, S.-H.; Chae, H.-J.; Bae, J. W.; Jun, K.-W. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 10448.
- [70] Saito, M.; Fujitani, T.; Takeuchi, M.; Watanabe, T. *Appl. Catal. A* **1996**, *138*, 311.
- [71] Koenig, P.; Koenig, P. D. *US 5631302*, **1997** [*Chem. Abstr.* **1995**, *124*, 33563].
- [72] Behrens, M.; Studt, F.; Kasatkin, I.; Köhl, S.; Hävecker, M.; Abild-Pedersen, F.; Zander, S.; Girgsdies, F.; Kurr, P.; Knip, B.-L.; Tovar, M.; Fischer, R. W.; Nørskov, J. K.; Schlögl, R. *Science* **2012**, *336*, 893.
- [73] Studt, F.; Behrens, M.; Kunkes, E. L.; Thomas, N.; Zander, S.; Tarasov, A.; Schuman, J.; Frei, E.; Varley, J. B.; Abild-Pedersen, F.; Nørskov, J. K.; Schlögl, R. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1105.
- [74] Tominaga, K.-I.; Sasaki, Y.; Kawai, M.; Watanabe, T.; Saito, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 629.
- [75] Balaraman, E.; Gunanathan, C.; Zhang, J.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 609.
- [76] Balaraman, E.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 11702.
- [77] Balaraman, E.; Gnanaprakasam, B.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16756.
- [78] Han, Z.-B.; Rong, L.-C.; Wu, J.; Zhang, L.; Wang, Z.; Ding, K.-L.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 13041.
- [79] Rezayee, N. M.; Huff, C. A.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1028.
- [80] Kothandaraman, J.; Goepfert, A.; Czaun, M.; Olah, G. A.; Prakash, G. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 778.
- [81] Wesselbaum, S.; Stein, T. v.; Klankermayer, J.; Leitner, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 7499.
- [82] (a) Teunissen, H. T.; Elsevier, C. J. *Chem. Commun.* **1997**, 667.
(b) Teunissen, H. T. *Chem. Commun.* **1998**, 1367.
- (c) Magro, A. A. N.; Eastham, G. R.; Cole-Hamilton, D. J. *Chem. Commun.* **2007**, 3154.
- (d) Rosi, L.; Frediani, M.; Frediani, P. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1314.
- (e) Geilen, F. M. A.; Engendahl, B.; Harwardt, A.; Marquardt, W.; Klankermayer, J.; Leitner, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 5510.
- (f) Coetzee, J.; Dodds, D. L.; Klankermayer, J.; Brosinski, S.; Leitner, W.; Slawin, A. M. Z.; Cole-Hamilton, D. J. *Chem.-Eur. J.* **2013**, *19*, 11039.
- (g) Stein, T. V.; Weigand, T.; Merckens, C.; Klankermayer, J.; Leitner, W. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 439.
- (h) Stein, T. V.; Meuresch, M.; Limper, D.; Schmitz, M.; Hölscher, M.; Coetzee, J.; Cole-Hamilton, D. J.; Klankermayer, J.; Leitner, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13217.
- [83] Zhang, L.-L.; Han, Z.-B.; Zhang, L.; Li, M.-X.; Ding, K.-L. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 1824 (in Chinese).
(张琳莉, 韩召斌, 张磊, 李明星, 丁奎岭, 有机化学 **2016**, *36*, 1824.)
- [84] Wesselbaum, S.; Moha, V.; Meuresch, M.; Brosinski, S.; Thenert, K. M.; Kothe, J.; Stein, T. V.; Englert, U.; Hölscher, M.; Klankermayer, J.; Leitner, W. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 693.
- [85] Ren, X.-Y.; Zheng, Z.-Y.; Zhang, L.; Wang, Z.; Xia, C.-G.; Ding, K.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 310.
- [86] Schneidewind, J.; Adam, R.; Baumann, W.; Jackstell, R.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 1890.
- [87] Tominaga, K.-I.; Sasaki, Y. *Catal. Commun.* **2000**, *1*, 1.
- [88] Liu, Q.; Wu, L.-P.; Fleischer, I.; Selent, D.; Franke, R.; Jackstell, R.; Beller, M. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6888.
- [89] Ali, A.; Gual, A.; Ebeling, G.; Dupont, J. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2224.
- [90] Srivastava, V. K.; Eilbracht, P. *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1791.
- [91] Ostapowicz, T. G.; Schmitz, M.; Krystof, M.; Klankermayer, J.; Leitner, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 12119.
- [92] Wu, L.; Liu, Q.; Fleischer, I.; Jackstell, R.; Beller, M. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3091.
- [93] Fleischer, I.; Gehrtz, P. H.; Hirschbeck, V. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12574.
- [94] Klankermayer, J.; Leitner, W.; Beydoun, K.; Stein, T. V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 9554.
- [95] Li, Y.; Sorribes, I.; Yan, T.; Junge, K.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 12156.
- [96] Klankermayer, J.; Leitner, W.; Beydoun, K.; Stein, T. V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 9554.
- [97] Beydoun, K.; Ghattas, G.; Thenert, K.; Klankermayer, J.; Leitner, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 11010.
- [98] Li, Y.; Sorribes, I.; Yan, T.; Junge, K.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 12156.

(Zhao, C.)