过渡金属催化 CO₂ 氢化反应研究进展

黄文斌 邱丽琪 任方煜 何良年*

(南开大学化学学院 元素有机化学国家重点实验室 天津 300071)

摘要 二氧化碳(CO₂)是主要的温室气体, 由于人类过度使用化石资源导致大气中 CO₂ 浓度增加, 进而引发全球环境问题. 另一方面, CO₂ 是一种理想的 C₁ 资源, 具有安全、储量丰富和廉价易得等优点. 因此如何将 CO₂ 应用于有机合成以获得化工产品与燃料, 已成为当前研究热点. 其中, 过渡金属催化的 CO₂ 氢化反应是 CO₂ 资源化利用的重要途径, 反应可以在温和条件下选择性地生成 **2e**、**4e** 和 **6e** 还原产物, 如甲酸、甲酰胺、甲酸酯、甲醛、甲醇以及 C₂+ 醇等产物, 具有广阔的应用前景, 因此引人注目. 系统总结了近来过渡金属配合物催化 CO₂ 加氢反应的研究进展, 主要对催化剂的种类和结构、活性及其产物选择性等进行总结, 并对近来所发展的与 CCU (CO₂ capture and utilization) 策略相关的 CO₂ 原位催化氢化反应进行了分析与讨论. 此外, 对本领域中存在的挑战及展望进行了分析.

关键词 二氧化碳; 金属有机配合物; 均相催化; 氢化反应; 可持续化学

Advances on Transition-Metal Catalyzed CO₂ Hydrogenation

Huang, Wenbin Qiu, Liqi Ren, Fangyu He, Liangnian*

(State Key Laboratory of Elemento-organic Chemistry, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Carbon dioxide (CO₂) is the main greenhouse gas, the excessive burning of fossil fuels leads to the increasing of CO₂ concentration, resulting in global warming. On the other hand, CO₂ is regarded as an ideal C₁ source due to its nontoxicity, abundance and availability. Hence, the transformation of CO₂ into fine chemicals and hydrocarbon fuels in organic synthesis is becoming one of hot research fields. Among them, the transition-metal catalyzed CO₂ hydrogenation is an appealing and promising approach for CO₂ utilization with wide potential applications, thus leading to selective formation of **2e**, **4e**, and **6e** reductive products including formic acid, formamide, formate, formaldehyde, methanol and C₂+ alcohols under mild reaction conditions. In this review, the recent advances on transition metal complexes-catalyzed CO₂ hydrogenation are in detail summarized on the basis of the molecular structures, activities of the homogeneous catalysts, and product selectivity controlling. This review also gives an overview on the *in situ* catalytic hydrogenation corresponding to the recently developed CCU (CO₂ capture and utilization) strategy. Furthermore, the challenges and perspectives in homogeneous catalytic hydrogenation field are also given in this article.

Keywords carbon dioxide; organometallic complexes; homogeneous catalysis; hydrogenation; sustainable chemistry

随着社会经济的快速发展, 过度使用化石资源导致严重的环境问题, 其中温室效应的加剧影响到人类的生活. 化石燃料(煤、石油、天然气等)的燃烧成为了 CO₂ 排放的主要来源, 目前每年大约有 300 亿吨的 CO₂ 是通过燃烧化石燃料释放到大气中^[1]. 大气中 CO₂ 的含量如果以当前的速度增加, 那么全球气温在 21 世纪末将升高 6 °C, 伴随的后果是全球冰川融化, 海平面上升, 土地沙漠化加剧等. 我国提出将力争 CO₂ 排放在 2030 年前达到峰值, 2060 年前实现碳中和^[2]. 因此, CO₂ 资源化

利用对于减少化石资源的依赖以及减缓温室效应具有重要意义.

利用可再生的清洁能源替代化石燃料, 在一定程度上可以实现节能减排, 减缓温室效应. 另一方面, 可以将 CO₂ 作为 C₁ 合成子实现高附加值化学品的合成^[3], 对于可持续发展具有重要意义. CO₂ 的化学转化类型可以分为如下几种: (1) 偶联反应, 例如羧化、羧化环化等, 相应产物为羧酸及其衍生物、环状碳酸酯、噁唑啉酮及氨基甲酸酯等; (2) 光电还原反应, 主要产物为甲酸、甲醛、

* Corresponding author. E-mail: heln@nankai.edu.cn

Received May 31, 2021; revised June 19, 2021; published online July 5, 2021.

Dedicated to the 100th anniversary of Chemistry at Nankai University.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21975135).

国家自然科学基金(No. 21975135)资助项目.

甲醇、甲烷以及 CO 等; (3) 催化氢化反应, 产物为甲酸、甲酰胺、甲酸酯、甲醛、甲醇以及短链烷烃等; (4) 生物固定, 产物为糖类、乙酸和乙醇等; (5) 甲烷重整, 主要得到合成气(CO 和 H₂); (6) 工业合成碳酸盐, 如碳酸钠、碳酸氢钠等. 在众多 CO₂ 资源化利用的方法中, 其中 CO₂ 的催化氢化是最具吸引力和符合“绿色化学”理念, 并具有工业化应用前景. CO₂ 的催化氢化反应是指在催化剂作用下, 使用 H₂(或其他氢源)对 CO₂ 进行加氢还原生成甲酸、甲酰胺、甲酸酯、甲醛、甲醇以及短链烷烃等高能有机小分子的过程. 本综述从 CO₂ 的氢化产物类型包括 **2e**(甲酸, 甲酰胺和甲酸酯等), **4e**(甲醛)和 **6e**(甲醇)还原产物, 以及催化剂的种类和结构进行分类总结, 旨在探究不同催化体系的反应机理, 归纳总结配体(单膦、双膦、Pincer 和 Triphos 配体等)对催化活性及产物选择性的影响规律, 希望为认识 CO₂ 的均相催化氢化机制, 进而为催化剂的理性设计提供借鉴.

1 两电子氢化产物

将 CO₂ 进行氢化还原至甲酸、甲酰胺以及甲酸酯等产物, 是 **2e** 还原过程. 甲酸在工业上被广泛用于皮革、纺织品和乳胶的生产^[4]. 引人注目的是, Williams 等提出利用 CO₂ 氢化为甲酸进行储氢, 同时将能量储存起来, 因此甲酸可以作为一种重要的液态储氢材料. 在这个过程中, 甲酸常被作为一种 H₂ 以及能量的载体^[5]. 甲酸的衍生物甲酰胺在工业上被广泛用作溶剂和原材料, 例如, *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)具有很大的全球市场年交易量, 超过了 60 万吨/年. 同时, DMF 还可以作为有机合成子, 可以发生腈基化、胺甲酰化、胺化以及环加成等反应^[6]. 尽管非均相催化体系可以实现 CO₂ 的氢化合成甲酸及其衍生物, 具有操作连续化, 催化及易分离与循环使用, 便于工业放大等优点, 但在非均相条件下, 相对于均相催化, 活性减低, 大部分非均相分子催化剂的 TON < 10000, TOF < 3000 h⁻¹^[7]. 相对而言, 均相催化具有反应速率快, 产物选择性高、便于均相反应机理研究等优点, 因此受到广泛关注. 现有的甲酸合成工艺是利用 CO 对甲醇进行羰基化再水解的过程, 与此相比, CO₂ 氢化合成甲酸反应步骤简洁, 原子经济性 100%, 具有发展前景. 但是反应的吉布斯自由能(Δ*G*)为正值

(表 1, Eq. 1), 热力学不利; 因此, 加入碱促进反应的进行(表 1, Eqs. 2, 3)^[8]. 以下将从催化剂的类型进行分类介绍 **2e** 氢化还原 CO₂ 的催化体系(表 2), 产物主要有甲酸、甲酰胺和甲酸酯.

1.1 贵金属催化体系

1.1.1 Ru 催化体系

CO₂ 氢化为甲酸的反应已经研究了近 90 年, 催化剂的开发从未间断. 早在 1935 年 Farlow 和 Adkins 等^[9]报道了非均相雷尼镍催化 CO₂ 氢化合成甲酸. 我们将重点介绍均相催化 CO₂ 氢化制备甲酸及其衍生物的发展过程. 直到 1976 年, Inoue 等^[10]报道了首例均相催化 CO₂ 氢化为甲酸的例子. 对 Ru、Rh、Ir、Pd 和 Ni 的金属配合物以及单膦、双膦配体进行筛选, 结果表明[Ru(H)₂-(PPh₃)₄]催化活性最好, 在温和条件下(*P*_{CO₂} = 2.5 MPa, *P*_{H₂} = 2.5 MPa, 25 °C), 最高 TON 达 87. 1994 年, Jessop 与 Noyori 等^[12]使用 RuCl₂[PMe₃]₄ 作催化剂, 超临界 CO₂ 作为反应溶剂, 在较为温和的反应条件下(*P*_{CO₂} = 1.3 MPa, *P*_{H₂} = 8.0 MPa, 100 °C), 高效地实现了 CO₂ 的氢化(图 1), TON 高达 370000. 其中, 二甲胺、甲酸和 DMF 的动态研究表明, 反应分两步进行: (1) 甲酸的生成, (2) 甲酸与胺的缩合.

图 1 二甲胺、甲酸、DMF 含量与时间的函数
Figure 1 Composition of dimethylamine, formic acid and DMF as a function of reaction time

随后, Baiker 课题组^[13]使用[RuCl₂(dppe)₂]催化剂能在温和条件下(*P*_{CO₂} = 13 MPa, *P*_{H₂} = 8.5 MPa, 100 °C), 以 TON = 740000, TOF = 360000/h⁻¹ 实现 CO₂ 氢化生成

表 1 二氧化碳及碳酸氢盐的氢化反应热力学数据^[8]
Table 1 Thermodynamic data for hydrogenation of CO₂ and bicarbonate

Reaction equation	Δ <i>G</i> ^o /(kJ·mol ⁻¹)	Δ <i>H</i> ^o /(kJ·mol ⁻¹)	Eq.
CO ₂ (g) + H ₂ (g) → HCOOH (l)	+32.9	-31.2	(1)
CO ₂ (g) + H ₂ (g) + NH ₃ (aq) → HCO ₂ ⁻ (aq) + NH ₄ ⁺ (aq)	-9.5	-84.3	(2)
CO ₂ (aq) + H ₂ (aq) + NH ₃ (aq) → HCO ₂ ⁻ (aq) + NH ₄ ⁺ (aq)	-35.4	-59.8	(3)
MHCO ₃ (aq) + H ₂ (aq) → HCO ₂ M (aq) + H ₂ O (l)	-0.7	-20.5	(4)

表 2 CO₂/碳酸氢盐氢化的典型体系
Table 2 Selected catalytic systems for the hydrogenation of CO₂/bicarbonate

Catalyst precursor	Solvent	Additive	$P(\text{CO}_2/\text{H}_2)/\text{MPa}$	$T/^\circ\text{C}$	Time/h	TON	TOF/h ⁻¹	Ref.
[RuH ₂ (PPh ₃) ₄]	C ₆ H ₆ /H ₂ O	NEt ₃	2.5/2.5	r.t.	20	87	4	[10]
[RuH ₂ (PMe ₃) ₄]	scCO ₂	NEt ₃ /H ₂ O	12/8.5	50	1	3700	1400 (initial)	[11]
[RuH ₂ (PMe ₃) ₄]	scCO ₂	NHMe ₂	13/8	100	14	370000	26428	[12]
[RuCl ₂ (dppe) ₂]	scCO ₂	NHMe ₂	13/8.5	100	2.05	740000	360000	[13]
[RuCl(OAc)(PMe ₃) ₄]	scCO ₂	NEt ₃ /C ₆ F ₅ OH	12/7	50	0.3	31200	95000	[14]
[(C ₆ Me ₆)Ru(DHPHEN)Cl]Cl	H ₂ O	KOH	3/3	120	24	15400	640	[15]
[RuCl ₂ (C ₆ H ₆) ₂]/DPPM	H ₂ O/THF	NaHCO ₃	0/5	70	2	1400	690	[16]
[(η^6 - <i>p</i> -Cymene)Ru(bis-NHC)Cl]PF ₆	H ₂ O	KOH	2/2	200	75	23000	300	[17]
[(PNP)RuH(Cl)(CO)]	MeOH/H ₂ O	KOH/KHCO ₃	—	150	36	18420	510	[18]
[(PNP)RuH(H-BH ₃)(CO)]	H ₂ O/THF	Na ₂ CO ₃	1.2/3.8	79	1	2200	2100	[19]
[(PNN)RuH(CO)]	Diglyme	K ₂ CO ₃	1.0/3.0	200	48	23000	480	[20]
[RuCl(H)CO(PNP)]	THF	Morpholine	3.5/3.5	120	96	1940000	20208	[21]
[Ru(Acriphos)(PPh ₃)(Cl)(PhCO ₂)]	DMSO/H ₂ O	Acetate buffer	4/8	60	16	16310	1019	[22]
Ru/PNNN	^t PrOH	^t BuOK	4/4	90	30	300000	10000	[24]
[RhCl(TPPTS) ₃]	H ₂ O	NHMe ₂	2/2	r.t.	12	3400	280	[31]
[RhCl(PPh ₃) ₃]/PPh ₃	MeOH/DMSO	NEt ₃	4/2	r.t.	20	2500	125	[32]
RhCl ₃ ·3H ₂ O/CyPPh ₂	MeOH	PEI ₆₀₀	4/4	60	32	852	27	[33]
[Cp*Ir(DHPHEN)Cl]Cl	H ₂ O	KOH	3/3	120	1	21000	23000	[15]
[(Cp*Ir) ₂ (THBPM)(H ₂ O) ₂](SO ₄) ₂	H ₂ O	KHCO ₃	2.5/2.5	80	1	79000	53800	[43]
[(PNP)IrH ₃]	H ₂ O/THF	KOH	3/3	120	48	3500000	73000	[37]
[(PNP)IrH ₂ (OOCH)]	H ₂ O	KOH	2.8/2.8	185	2	37300	18600	[38]
[Cp*Ir(<i>N,N'</i>)Cl]Cl	H ₂ O	—	2.5/2.5	80	0.08	1100	13000	[44]

图式 1 Ru/PNP 配合物催化 CO₂ 氢化为甲酰胺

Scheme 1 Ru/PNP complex employed in the hydrogenation of CO₂ to formamide

DMF. 由此可见, 配体的选择对于催化活性起着决定性作用, 最突出的代表是, 2015 年丁奎岭等^[21]使用 Ru/Pincer 催化剂实现甲酰胺的合成(Scheme 1). 该催化剂

可以在温和条件下($P_{\text{CO}_2}=P_{\text{H}_2}=3.5 \text{ MPa}$, 120 °C)将 CO₂ 氢化为甲酰胺, 最高 TON 高达 1940000; 且可多次循环使用, 目前已完成了中试放大, 有望实现大规模生产.

上述的体系中, 需要胺类化合物作为碱促进氢化反应的进行. 然而对于无碱条件下生成甲酸的例子则少有报道. 2016 年, Leitner 课题组^[22]发展了新型的[Ru-(Acridphos)(PPh₃)(Cl)(PhCO₂)] [Acridphos=4,5-bis(diphenylphosphino) acridine]催化剂(Scheme 2), 可在二甲基亚砜(DMSO)或 DMSO/H₂O 体系中在无碱存在下将 CO₂ 氢化还原为甲酸. 该体系最高 TON 可达 4200, TOF 为 260 h⁻¹. 不过, 所生成的甲酸浓度相对较低, 仅为 0.33 mol·L⁻¹. 可能是由于生成的甲酸抑制了 Ru 催化剂的活性, 因此向反应体系中加入少量的乙酸缓冲溶液, 可以大幅度地提高甲酸的浓度, 最高达到 1.27 mol·L⁻¹, 此时对应的 TON 为 16310, TOF 为 1019 h⁻¹.

随后, Dupont 课题组^[23]报道了离子液体 1,2-二甲基-3-丁基咪唑·醋酸盐(BMMI·OAc)与[Ru₃(CO)₁₂]形成的协同催化体系(Scheme 3), 实现 CO₂ 氢化还原为 1.2 mol/L 的甲酸溶液, 其催化效率较高(TOF=102.4 h⁻¹, TON=17000). 醋酸咪唑离子液体被视为催化剂的前驱体, 同时起到了稳定活性中间体; 离子液体还可作为酸缓冲液, 调节游离甲酸的平衡等作用.

为了探索配体的差异性对氢化活性的影响, 在 Ru/PNP 配合物的基础上, 周其林课题组^[24]发展了一种新型的四齿联吡啶 Ru 配合物, 可高效催化 CO₂ 的氢化生成甲酰胺. 将催化剂和叔丁醇钾的用量增加十倍, 甲酰胺被进一步反应形成甲醇和胺, 此外, 在二甲胺存在下直接将 CO₂ 氢化生成甲醇, TON 分别达到 300000, 9800, 2100 (Scheme 4). 结果表明, 四齿联吡啶配体可以提高 Ru 催化剂的稳定性, 对于提高氢化反应的效率起到了决定性的作用.

甲酸酯同样是 CO₂ 的 2e 还原产物之一. Klankermayer 课题组^[25]报道了[Ru(*N*-triphos^{Cy})(tmm)]配合物催化 CO₂ 氢化为甲酸酯的例子(Scheme 5). 该催化剂能与路易斯酸 Al(OTf)₃ 协同作用, 促进 CO₂ 选择性氢化还原为甲酸酯类产物. 机理研究表明, 首先是 CO₂ 被氢化还原为甲酸, 随后在 Al(OTf)₃ 的作用下与甲醇发生酯化反应生成甲酸酯类产物.

在上述的诸多报道中, 大多数反应倾向于使用膦配体, 然而对于氮氧配体的研究却很少. 2020 年, Makhubela 课题组^[26]报道了 Ru(II)、Rh(III)、Ir(II)和 Os(II)的半三明治结构的配合物用于 CO₂ 氢化还原为甲酸盐, 展现出了较好的催化活性. 催化剂结构中, 配体的氮和氧原子与中心金属进行配位, Rh(III)和 Ir(III)配合物的稳定性高于 Ru(II)和 Os(II)催化剂(Scheme 6). 此外, 以 DBU 作为碱, Ru(II)配合物可在相对温和的反应条件下 $P(\text{CO}_2/\text{H}_2, V:V=1:2)=6 \text{ MPa}$, 120 °C 反应 24 h, TON=585, TOF=30 h⁻¹)高效地催化 CO₂ 氢化生成甲酸盐.

1.1.2 Rh 催化体系

除了 Ru 催化 CO₂ 氢化反应外, Rh 催化也可以实现这一转化. 1992 年, Nicholas 课题组^[27]报道了[Rh(NBD)-(PMe₂Ph)₃]BF₄ (NBD=norbornadiene)催化 CO₂ 氢化还原为甲酸的体系(Scheme 7), 反应可在温和的条件下进行, TOF=10~60/d. 少量水可促进反应的进行, 外加膦配体 PMe₂Ph 会抑制该反应, 可能是因为过多的膦配体会包裹金属活性中心, 从而阻碍了 CO₂ 与 Rh 中心配位. 通过机理实验证明, 中间体 7 中甲酸产物的还原消除过程是整个反应的决速步.

图式 2 DMSO/H₂O 体系中 CO₂ 氢化为甲酸
Scheme 2 Hydrogenation of CO₂ to formic acid in DMSO/H₂O

图式 3 Ru/离子液体协同催化 CO₂ 氢化还原为甲酸Scheme 3 Ru/ionic liquids cooperative catalysis for the hydrogenation of CO₂ to formic acid 图式 4 Ru 催化 CO₂ 氢化合成甲酰胺Scheme 4 Ru-catalyzed hydrogenation of CO₂ to formamides 图式 5 Ru 催化 CO₂ 氢化合成甲酸酯Scheme 5 Catalytic synthesis of methyl formate from CO₂ and molecular hydrogen 图式 6 Ru 催化 CO₂ 氢化合成甲酸盐Scheme 6 Hydrogenation of CO₂ to formate catalyzed by Ru complex

为了更好地研究 Rh 催化 CO₂ 氢化反应机理, 早在 1997 年, Leitner 课题组^[28]使用[(dppp)Rh(hfacac)]

图式 7 Rh 催化 CO₂ 氢化还原为甲酸Scheme 7 Hydrogenation of CO₂ to formic acid catalyzed by Rh complex

(dppp = $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$, hfacac = hexafluoroacetyl acetate) 作为催化剂模型进行 CO_2 氢化机理计算(图2)。结果表明, 在甲酸中间体形成以后, H_2 与之发生 σ 键复分解反应的途径相对于氧化加成-还原消除机制具有更低的反应能垒, 更有利于氢化反应的进行, 这也是第一例完整提出 CO_2 氢化历程的理论计算研究。

2019 年, 韩布兴课题组^[29]报道了 Rh 催化 CO_2 、 H_2 、甲醇和二级胺的多组分反应制备乙酰胺的氢化还原体系(Scheme 8)。反应需要使用 2.6 mol% 的 $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ 作为催化剂, 当量的 LiI 和 LiCl 作为添加剂, $P_{\text{CO}_2}=5\text{ MPa}$, $P_{\text{H}_2}=3\text{ MPa}$, $190\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下反应 14 h, 以较好的收率生成乙酰胺产物。此反应体系不需要外加配体, 可能是因为胺类底物或者反应生成的乙酰胺产物本身可以作为配体, 因而能够稳定催化剂加速反应的进行。反应可能是分步进行, 包括: (1) 甲醇的羰基化生成乙酸, (2) 乙酸与胺缩合成乙酰胺。与以往 CO_2 氢化合成甲酰胺的体系对比, 该报道实现了利用 CO_2 高效合成乙酰胺, 在同一催化体系下实现了串联反应, 具有很好的兼容性。

上述的有机均相反应体系, 催化剂都是过渡金属配合物或其盐类化合物, CO_2 的氢化还原也可在酶催化的条件下进行。2019 年, O'Hagan 课题组^[30]报道了一种 CO_2

图式 8 CO_2 、 H_2 、甲醇与二级胺反应合成乙酰胺

Scheme 8 Synthesis of acetamides using CO_2 , methanol, H_2 , and amines

氢化为甲酸的 Rh 催化体系, 由 Rh 配合物 $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{PN}^{\text{gly}}\text{P})_2]^-$ ($\text{PN}^{\text{gly}}\text{P} = \text{P}^{\text{Et}_2}\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)\text{-CH}_2\text{-P}^{\text{Et}_2}$) 附着于蛋白质骨架中形成的。金属中心周围的蛋白环境可以控制底物传送, 从而提升催化活性(Scheme 9)。在溶液中, 这种 Rh 配合物本身没有表现出催化活性, 但是当 Rh 配合物与蛋白质相结合后, 可以成功实现 CO_2 的氢化反应。这种金属酶在室温、5.8 MPa 条件下的 TON 为 (14 ± 3) , TOF 为 $(0.38 \pm 0.03)\text{ h}^{-1}$ 。机理研究表明, 蛋白质骨架有效促进 CO_2 和负氢供体之间的相互作用, 因而确保了氢化反应的顺利进行。

图 2 Rh 催化 CO_2 氢化为甲酸的理论计算

Figure 2 Theoretical calculation of the hydrogenation of CO_2 catalyzed by Rh complex

图式 9 金属酶催化 CO_2 氢化还原为甲酸

Scheme 9 Hydrogenation of CO_2 to formic acid catalyzed by metalloenzymes

1.1.3 Ir 催化体系

除了 Ru 和 Rh 催化剂以外, Ir、Pd 和 Pt 催化剂也常用于 CO_2 氢化反应合成甲酸及其衍生物。2005 年, Himeda 课题组^[34]将 4,7-二羟基-1,10-菲啰啉的 Ru(II)、Rh(III)和 Ir(III)配合物用于碳酸氢盐的氢化合成甲酸盐, 这些催化剂在 KOH 溶液中展现出优异的催化氢化活性 (Scheme 10)。其中 Ir(III)配合物的活性最高, 在 120 °C 和 3.0 MPa H_2 条件下, 具有较高的收率, TON 为 21000, TOF 为 23000 h^{-1} 。值得一提的是, 配体上的羟基在碱的作用下脱去质子产生的氧负离子, 具有强的供电子能力; 并且, 还可以增加配合物的水溶性, 因而可以提高

催化活性。通过条件优化能大幅度提高催化活性^[35], 最高 TON 可达 1.9×10^5 , TOF 为 $4.2 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 。

Ir 催化 CO_2 氢化在酸性水溶液中同样可以进行。2006 年, Fukuzumi 课题组^[36]采用 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})-(\text{OH}_2)]^{2+}$ 和 $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{L})(\text{OH}_2)]^{2+}$ 催化剂实现了在 pH 为 3 的酸性水溶液中将 CO_2 氢化为甲酸 (图 3)。反应中涉及的关键 M—H 中间体在酸性条件下是不稳定的, 所以对于在水溶液中氢化反应, 需要加入大量的碱 (如 KOH), 以获得相应的甲酸盐 (如 HCOOK)。此外, 加入碱能中和甲酸, 在热力学上是有利的。而且, 成功地分离表征了关键活性负氢中间体 $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{L})(\text{H})]^+$, 进一步通过动力学研究验证了活性负氢中间体的作用。

上述的报道中使用的配体都是菲啰啉和联吡啶双齿氮配体, 对于 Pincer 以及咪唑配体也有相关的报道。2009 年, Nozaki 等^[37]报道了一种 $\text{Ir}^{\text{III}}\text{PNP}$ 型配合物在 KOH 水溶液中 CO_2 氢化生成甲酸盐的体系。当使用 Ir/pincer 催化剂, 反应温度在 200 °C, $P_{\text{CO}_2}=P_{\text{H}_2}=2.5$ MPa 条件下反应 2 h, 最高 $\text{TOF}=1.5 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ (Scheme 11)。在 120 °C, $P_{\text{CO}_2}=P_{\text{H}_2}=3$ MPa 条件下反应 48 h, 以

图式 10 菲啰啉骨架整合的 Ru、Rh、Ir 配合物用于氢化碳酸盐合成甲酸盐

Scheme 10 Ru(II), Rh(III), and Ir(III) complexes with phenanthroline ligand for the hydrogenation of bicarbonate to formate

图 3 联吡啶 Ir^{III} 配合物用于 CO_2 氢化为甲酸

Figure 3 Hydrogenation of CO_2 to formic acid with bipyridine Ir^{III} complex

图式 11 Ir^{III}/PNP 和 Ir^{III}/NHC 配合物用于 CO₂ 氢化还原为甲酸盐

Scheme 11 Hydrogenation of CO₂ to formate with Ir^{III}/PNP and Ir^{III}/NHC complex

70% 的收率实现了 CO₂ 的氢化反应, 最高 TON = 3500000, 生成甲酸盐的浓度可达到 0.7 mol/L. 2011 年, Hazari 课题组^[38]发展了 Ir^{III} 配合物催化 CO₂ 氢化为甲酸盐的体系, 并证实了在第二配位层中使用氢键给体可以促进 CO₂ 插入到 Ir—H 键中生成活性中间体, 该水溶性的中间体可作为 CO₂ 氢化的活性催化剂. 氢化反应在极少量的 Ir 催化剂作用下实现 CO₂ 的氢化, TON 最高达到 348000, 最高 TOF 达到 14500 h⁻¹. 同年, Peris 课题组^[39]报道了侧链含有磺酸取代基的氮杂环卡宾配体的 Ir^{III} 络合物 [Ir₂(AcO)(bis-NHC)], 最高 TON 可达 1.9 × 10⁵. 此外, 以 *i*-PrOH 为氢源, 该配合物催化 CO₂ 氢化的 TON 最高达 2700.

周其林课题组^[40]发展了新型含有亚胺结构的 Pincer Ir 催化剂, 对于 CO₂ 氢化还原为甲酸盐, 收率达到 99%, TON 高达 450000 (Scheme 12). 研究表明, 配体中的亚胺基团在异裂 H₂ 以及活化 CO₂ 的过程中起到了重要作用, 亚胺结构的引入能够加速氢化反应的氢转移.

Espino 课题组^[41]报道了一类 Ru 配合物 [(*p*-cymene)-RuCl(N,N')]X (X = Cl⁻, BF₄⁻), Rh 和 Ir 的配合物 [Cp*MCl(N,N')]Cl (M = Rh, Ir) 用于在碱性溶液中 CO₂ 的氢化, 最高 TON 可达 6021 (Scheme 13).

Fujita 课题组^[42]报道了酰胺基配位的 Ir 配合物用于 CO₂ 氢化还原为甲酸盐 (Scheme 14), 通过研究氮原子上不同取代基的电子效应对氢化反应活性产生的影响, 发现氮原子上供电子基团有利于提高活性. 吡啶基团邻位的羟基以及酰胺基团与 Ir 配位, 稳定催化剂并促进氢化反应. 因此, 反应室温 50 °C 下, H₂/CO₂ (V: V = 1: 1, 0.1 MPa) 条件下即可发生氢化反应.

1.2 丰产金属催化体系

贵金属催化剂可高效地催化 CO₂ 氢化反应制备甲酸及甲酸盐、甲酸酯、甲酰胺等产物. 相关的基础研究

图式 12 Ir/PNP 催化 CO₂ 氢化合成甲酸盐

Scheme 12 Hydrogenation of CO₂ to formate catalyzed by Ir/PNP complex

图式 13 Ir 催化 CO₂ 氢化合成甲酸盐

Scheme 13 Hydrogenation of CO₂ to formate catalyzed by Ir(III) complex

Secondly coordination sphere
Anionic amidate moiety
Localization of electron

图式 14 酰胺螯合的 Ir 配合物催化 CO₂ 氢化

Scheme 14 CO₂ hydrogenation using Ir catalysts with amide-based ligands

已经实现了工业化放大, 例如丁奎岭等开发的 Ru/PNP 催化体系对于 CO₂ 氢化还原为 DMF 已经完成了中试放大. 但是, 由于贵金属催化剂价格昂贵, 而研究丰产金属配合物催化 CO₂ 氢化还原为甲酸及其衍生物具有较大的发展空间和市场需求. 对于廉价金属催化剂用于

CO₂ 的氢化反应而言, 使用最多的金属是 Fe、Co、Ni 催化剂. 我们将丰产金属催化 CO₂ 氢化的代表性工作列入表 3.

早在 1978 年, Evans 和 Newell^[45] 使用 [N(PPh₃)₂]-[HFe₃(CO)₁₁] 和 [HN(C₂H₅)₃][HFe₃(CO)₁₁] 作为催化剂实现 CO₂ 的氢化反应, 随后与醇缩合生成甲酸酯的反应. 但是体系的反应条件较为苛刻, 时间较长, 且反应效率较低 (TON=6, TOF=0.06 h⁻¹). 2003 年, Jessop 课题组^[46] 通过高通量筛选, 发现 Fe(OAc)₂ 或者 FeCl₃ 与双齿膦配体形成的活性催化剂可较为有效地催化 CO₂ 的氢化反应. 通过条件筛选, FeCl₃/1,2-二二苯基膦乙烷 (dppe) 催化体系可获得最高的转化数 TON=113. 2010 年, Beller 等^[47] 报道了 [FeH(PP₃)]BF₄ 催化剂既能用于 CO₂ 的氢化, 也可将碳酸氢盐氢化制备甲酸、甲酰胺或者甲酸酯. 关键在于使用四齿膦配体与 Fe(BF₄)₂·6H₂O 生成活性 Fe 催化剂 [FeH(H₂)(PP₃)]BF₄ (Scheme 15). 该类活性 Fe 催化剂可以将碳酸氢盐还原至甲酸盐的最高 TON=624, CO₂ 氢化生成甲酸甲酯的最高 TON=585, 生成甲酰胺的最高 TON=727. 这些结果反映了四齿膦配体 Fe 配合物的结构优异性.

图式 15 [FeH(H₂)(PP₃)]BF₄ 催化 CO₂/碳酸氢盐的氢化反应
Scheme 15 Hydrogenation of CO₂/bicarbonate catalyzed with [FeH(H₂)(PP₃)]BF₄

2012 年, Beller 课题组^[48] 在上述 Fe 配合物的基础上进行适当的结构改造, 将催化剂结构中的 Fe—H 键替换为 Fe—F 键, 改造后的催化剂对于 CO₂ 和碳酸氢盐的氢化具有更高的催化活性 (Scheme 16), 尤其对碳酸氢盐显示出更高的收率, 同时 TON>7500, TOF>750 h⁻¹, 通过机理实验证实 Fe—H—H₂ 中间体在反应中起决定性作用.

除了上述两例四齿膦配体用于 CO₂ 的氢化以外, Laurenczy 课题组^[49] 使用间三磺酸钠-三(2-(二苯基膦)-乙基)膦 (PP₃TS) 配体配位的 Fe(II) 催化剂用于水溶液中 CO₂ 氢化为甲酸的报道. 在此均相反应中, 无需任何添

图式 16 [FeF(H₂)(PP₃)]BF₄ 催化 CO₂/碳酸氢盐的氢化反应
Scheme 16 Hydrogenation of CO₂/bicarbonate catalyzed with [FeF(H₂)(PP₃)]BF₄

加剂室温下实现 CO₂ 的氢化反应, 可能是因为配体中的磺根基团既能增强催化剂的水溶性, 还具有一定的碱性, 从而能够促进反应 (Scheme 17).

图式 17 Fe^{II}/PP₃TS 体系在水相中催化 CO₂ 氢化生成甲酸
Scheme 17 Hydrogenation of CO₂ to formic acid catalyzed with Fe^{II}/PNP system in aqueous phase

2016 年, Gonsalvi 课题组^[50] 发展了 Fe(II)/Pincer (2,6-二亚胺吡啶骨架) 配合物催化剂, 该催化剂在碱性条件下的质子性溶剂中可将 CO₂ 和碳酸氢钠氢化为甲

表 3 CO₂/碳酸氢盐的催化氢化代表性体系
Table 3 Selected catalytic systems for the hydrogenation of CO₂/bicarbonate

Catalyst precursor	Solvent	Additive	<i>P</i> (CO ₂ /H ₂)/MPa	<i>T</i> /°C	Time/h	TON	TOF/(h ⁻¹)	Ref.
Fe(BF ₄) ₂ ·6H ₂ O/PP ₃	MeOH	NaHCO ₃	0/6.0	100	20	7546	377	[48]
[(PNP)Fe(H ₂)(CO)]	H ₂ O/THF	NaOH	0.33/0.67	80	5	790	160	[60]
[(PNNNP)Fe(H)Br(CO)]	EtOH	DBU	4.0/4.0	80	21	10275	489	[50]
[(PNP)Fe(H)(OOCH)(CO)]	THF	DBU/LiOTf	3.5/3.5	80	1	46100	23200	[61]
[Fe(<i>rac</i> -P ₄)(CH ₃ CN) ₂](BF ₄) ₂	MeOH	NaHCO ₃	0/6.0	80	24	1200	50	[62]
[Fe] complex	EtOH/H ₂ O	NaHCO ₃	0/3.0	120	24	447	19	[63]
Co(BF ₄) ₂ ·6H ₂ O/PP ₃	MeOH	NaHCO ₃	0/6.0	120	20	3877	190	[64]
[Co(DMPE) ₂ H]	THF	Verkade's base	1.0/1.0	21	n/a	9400	74000	[65]
[Cp*Co(4,4'-DHBP)(H ₂ O)](PF ₆) ₂	H ₂ O	NaHCO ₃	2.0/2.0	100	1	39	39	[66]
[(PNP ₃)Co(CO) ₂]Cl	CH ₃ CN	DBU/LiOTf	3.5/3.5	45	1	29000	5700	[67]
[(PCP)Ni(H)]RuH(CO)]	MeOH	NaHCO ₃	0/5.5	150	20	3000	150	[68]
Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O	1,4-Dioxane	DBU	2.0/2.0	100	116	167	1.4	[56]
[Cu(triphos)(MeCN)]PF ₆	CH ₃ CN	DBU	2.0/2.0	140	2	96	48	[57]
[(PMeNP ₄)Mo(C ₂ H ₄)(OOCH)]	1,4-Dioxane	DBU/LiOTf	3.5/3.5	100	16	35	2	[69]

酸盐, 具有定量的收率(图 4). 还原 CO₂ 为甲酸盐最高 TON 可达 10275; 对于 NaHCO₃ 还原为 HCO₂Na 最高 TON 可达 4560. 此外, 质子性溶剂可以稳定反应的中间体, 协助甲酸产物脱离金属中心, 从而促进反应.

2018 年, Bernskoetter 课题组^[51]报道了铁 Pincer 配合物催化的 CO₂ 氢化反应合成甲酰胺(Scheme 18). Pincer 配体的氢化效率明显高于二级胺骨架, 说明含有 N—H 键的双功能型二级胺对于氢化反应没有促进作用. 含有叔胺结构的 Fe(II)/PNP 催化剂对于 CO₂ 氢化具有很好的底物普适性, 最高收率为 92%, 最高 TON 可达 8900. 机理研究表明, 反应是 CO₂ 先经过氢化生成甲酸胺盐, 随后经过脱水生成甲酰胺.

图式 18 Fe^{II}/Pincer 体系催化 CO₂ 氢化合成甲酰胺

Scheme 18 Hydrogenation of CO₂ to formamide catalyzed with Fe^{II}/Pincer system

丰产金属 Co 也可以用于 CO₂ 的氢化还原^[52]. 2012 年, Beller 课题组^[52b]发展了[Co(H)PPh₃]催化剂在碱性条件下催化 CO₂ 氢化为甲酸盐、甲酸酯和甲酰胺的体系. 产物收率可达 74%, 最高 TON 为 3877. 相比于其他的廉价金属而言, 这类 Co 配合物催化 CO₂ 氢化为甲酸的效率要明显高于 Fe 催化剂. 对于 Ni 催化剂而言, 2003 年, Jessop 课题组^[53]报道了使用 NiCl₂ 和双膦配体原位生

成的 Ni 配合物, 对于 CO₂ 氢化为甲酸盐的 TON 为 117, TOF = 15.6 h⁻¹. 通过使用 NiCl₂(dcpe)催化剂, 延长反应时间, 可将 TON 提高到 4400. 近来, 将原位产生的 MX₂/dmpe 催化剂用于 CO₂ 氢化合成甲酰胺. 当使用吗啉作为碱时, 甲酰吗啉的收率可以达到 90%, TON = 18000^[54]. 使用 NiCl₂·6H₂O 和 2.0 mol dmpe 配体原位生成 NiCl₂(dmpe)催化剂, 对于 CO₂ 氢化合成 DMF 展现出了中等的收率, 最高 TON 可达 6300^[55].

对于 Cu 配合物, 研究其对于 CO₂ 氢化反应的报道较少. 2015 年, Ikariya 课题组^[56]报道了 Cu(OAc)₂·H₂O 在碱性条件下 CO₂ 氢化的例子(Scheme 19). 体系无需额外加入配体, 在相对温和的条件下 *P*_{CO₂} = *P*_{H₂} = 2.0 MPa, 100 °C 下反应 116 h, 收率为 33%, TON 可以达到 167. 同年, Appel 课题组^[57]报道了[Cu(triphos)(MeCN)]PF₆ 在含有 DBU 的乙腈溶液中 CO₂ 的氢化生成甲酸盐, 最高 TON 可达 500, TOF 为 25 h⁻¹.

此外, 胆碱咪唑离子液体(Ch-ILs)/CuCl 体系可有效催化 CO₂ 氢化合成甲酰胺^[58]. 1 mol 胆碱咪唑离子液体可以吸收 1.17 mol CO₂, 经活化的 CO₂ 可以在 CuCl 的作用下与各种胺类生成甲酰胺, 收率 31%~99%. 此外, Zn 催化剂在硅烷条件下可以实现 CO₂ 与胺类发生氢甲酰化以及脲化反应^[59].

2 四电子氢化产物

CO₂ 可以通过催化加氢制备甲醛类产品, 此过程中 CO₂ 经历了四电子还原. 用 2 equiv. H₂ 将 CO₂ 还原为甲醛, 同时生成一分子的 H₂O. 甲醛属于大宗化学品, 全球年生产量超过 2000 万吨, 在建筑行业, 木材加工行业、家具制造业以及纺织业具有广泛的用途^[70]. 工业上, 甲醛是通过甲醇的催化氧化制备的, 通常以改性的

图 4 Fe/PNP 催化 CO₂ 氢化生成甲酸盐Figure 4 Hydrogenation of CO₂ into formate catalyzed by [FeF(H₂)(PP₃)]BF₄ 图式 19 铜催化 CO₂ 氢化生成甲酸盐Scheme 19 Cu-catalyzed hydrogenation of CO₂ into formate

Fe-Mo-V₂O₅ 作为催化剂, 250~400 °C 下, 甲醇被过量的空气氧化为甲醛, 收率可以达到 99%. 催化 CO₂ 氢化生成甲醛的难点在于过度还原为甲醇产物。

2013 年, Sabo-Etienn 课题组^[71]使用硼烷作为氢源, 多氢 Ru 配合物 [RuH₂(H₂)₂-(PCy₃)₂] (Cy = 环己基) 作为催化剂催化 CO₂ 氢化为甲醛的体系 (Scheme 20). 机理研究表明, 在温和条件下, 产物甲醛可伯胺原位缩合转化为亚胺. 随后, 亚胺被水解生成了福尔马林溶液, 这是 CO₂ 氢化生成甲醛的第一例。

图式 20 多氢 Ru 配合物催化 CO₂ 氢化还原为甲醛Scheme 20 Hydrogenation of CO₂ to formaldehyde catalyzed with polyhydride ruthenium complex

相比于硼烷而言, 氢气是最理想的氢源. 丁奎岭课题组^[72]报道了 CO₂ 参与的 Rh 催化烯烃的氢甲酰化反应 (Scheme 21), 这个体系需要硅烷和氢气两种还原剂. 相比于 Ru 或 Rh 催化 CO₂ 参与的烯烃的氢羧化、氢甲酯化反应, 本体系具有条件温和和 [P(H₂/CO₂) = 2.0/0.5 MPa,

图式 21 Rh 催化 CO₂ 参与的烯烃的氢甲酰化反应Scheme 21 Rhodium-catalyzed hydroformylation of olefins with CO₂ and hydrosilane

100 °C, 12 h]、产物收率和区域选择性高的优点. 机理研究表明, 反应首先经历的是 CO₂ 在硅烷作用下还原为 CO, 随后在 Rh 催化烯烃的 H₂/CO 氢甲酰化反应, 体系生成的 HCOOH 有利于 Rh-H 物种的生成进而促进反应。

最近, 孙予罕课题组^[73]报道了 CO₂ 参与的 Rh 催化烯烃的氢甲酰化反应合成烷基醛类化合物 (Scheme 22), 使用 1,3,5-三氮杂-7-磷杂金刚烷 (PTA) 配体可以获得优异的直链醛基化选择性. 大部分脂肪烯烃底物可以得到较高的收率 (64%~97%), 以直链型醛基化产物为主. 但是对于芳基烯烃而言, 倾向于生成支链醛基化产物, 可能是在形成 (PTA)₃(CO)Rh-H 活性中间体时, 芳环与金属 Rh 中心有配位作用, 反应位点在苄位. 控制实验证明 CO₂-HCOOH-HCOOAc-CO-醛基产物的可能性, 并提出了经过 CO 或者经过 HCOOAc 中间体的两种机理。

图式 22 Rh 催化烯烃的氢甲酰化反应

Scheme 22 Rh-catalyzed hydroformylation of alkenes with CO_2/H_2

3 六电子氢化产物

2020 年我国甲醇的年使用量超过了 7790 万吨, 是化工行业最为重要的大宗化学品之一. 甲醇的用途广泛, 主要用于生产甲醛(36%)、甲基叔丁基醚和甲基叔戊基醚(13%)、乙酸(9%)、乙二醇二甲醚(DME)、烯烃、二甲醚、烯烃、甲胺、甲基丙烯酸酯、氯甲烷等^[74](图 5). 甲醇可催化裂解和重整为不同比例的 CO 、 H_2 和 CO_2 的混合气体, 甲醇的潜在利用方式是将其视为 H_2 和 CO 的载体. 因此, 甲醇被视为等当量合成气的液态形式, 具有广泛的工业应用. 商业化的甲醇合成催化剂($\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$)是通过共沉淀法进行合成, CO_2 氢化合成甲醇的温度在 200 °C 以上, 催化性能达到 $Y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 15.2 \text{ g}_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ^[7,75]. 相比于非均相催化体系而言, 均相催化 CO_2 氢化合成甲醇的报道不多.

图 5 甲醇作为化学和能量载体的广泛用途

Figure 5 Methanol as a versatile platform chemical and energy carrier

我们将近来过渡金属催化 CO_2 、甲酸酯、脲、碳酸酯氢化生成甲醇的代表性工作列入表 4. 相比于非均相催化体系, 有关均相催化 CO_2 氢化还原为甲醇的报道较少. 主要由于在两电子还原的基础上进一步还原为甲醇时需要更高的反应温度, 而均相金属配合物在高温下容易降解失活, 从而使其还原难度较大^[76]. 同时, CO_2 的六电子还原至甲醇在动力学角度是不利的. 1993 年, Sasaki 和 Tominaga 等^[77]报道了 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{KI}$ 均相催化体系氢化 CO_2 为甲醇、 CO 和甲烷. 在温度为 240 °C, CO_2 和 H_2 压力比为 1 : 3, 总压为 9~14 MPa, 甲醇的转化数可达 32. 此外, 体系中的 KI 能够抑制 Ru 配合物的分解, 起到稳定催化剂的作用, 从而提高甲醇的收率和选择性, 极大地抑制甲烷和乙烷的生成. 由于体系压力较低, 因此没有乙二醇生成. 更有趣的是, 当使用双金属催化体系 $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]/\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{KI}$ 时, 体系中通过甲醇的二聚生成大量的乙醇. 在 200 °C 下, CO_2 转化为 CO ($\text{TON}=8$)、甲醇($\text{TON}=31$)、乙醇($\text{TON}=12$)、甲酸甲酯($\text{TON}=1$)和甲烷($\text{TON}=13$).

2011 年, Milstein 等^[78]报道了 Ru/PNN 三齿配体用于催化 CO_2 氢化生成的中间体, 其中包括甲酸酯、碳酸二甲酯、氨基甲酸酯、脲的衍生物以及甲酰胺等, 甲醇是主要氢化产物(图 6). 当使用 Ru/Pincer 催化剂用于碳酸二甲酯的氢化时, 其可定量的还原为甲醇, TOF 可达 2500 h^{-1} (6 MPa H_2 , 145 °C). 同时, 由 CO_2 衍生的甲酸甲酯同样可被氢化为甲醇, $\text{TOF}=531 \text{ h}^{-1}$ (5 MPa H_2 , 110 °C). 在大多烷基以及芳基脲衍生物中, 1,3-二己基脲以较高的收率(46%~94%)还原为甲醇(1.36 MPa H_2 , 110 °C); 甲酰吗啉也在相似的反应条件下以 97% 的收率转化为甲醇.

同年, Sanford 课题组^[79]通过串联反应的策略, 在同一反应体系中使用三种不同的均相催化剂(PMe_3) $_4$ -Ru(Cl)(OAc)、Sc(OTf) $_3$ 和 (PNN)Ru(CO)(H), 可实现 CO_2 氢化为甲醇(Scheme 23). 这三种催化剂的作用分别是: (1)催化 CO_2 氢化生成甲酸, (2)促进甲酸与醇发生酯化反应, (3)甲酸酯氢化为甲醇产物. 通过类似的策略, 以 Ru-MACHO-BH $_4$ 作为催化剂实现了 CO_2 直接氢化还原生成甲醇. 反应的历程分为三步: (1)催化 CO_2 氢化生成甲酸, (2)甲酸与二甲胺缩合生成 DMF, (3) DMF 氢化为甲醇产物^[80]. 2012 年, Klankermayer 和 Leitner 课题组^[81]报道了使用单一金属配合物 $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{tmm})]/\text{H}^+$ 催化体系实现了 CO_2 的串联氢化生成甲醇. 该催化体系在相对温和的反应条件下 ($P_{\text{CO}_2} = 2 \text{ MPa}$, $P_{\text{H}_2} = 6 \text{ MPa}$, 140 °C), 直接氢化 CO_2 为甲醇, 最高 $\text{TON}=63$.

表 4 CO₂/甲酸酯/脲/碳酸酯的催化氢化合成甲醇Table 4 Hydrogenation of CO₂/formate/urea/carbonate for the synthesis of methanol

Catalyst precursor	Substrate	Solvent	Additive	$P(\text{CO}_2/\text{H}_2)^a$	$T/^\circ\text{C}$	Time/h ⁻¹	TON	TOF/h ⁻¹	Ref.
[Ru ₃ (CO) ₁₂]	CO ₂	NMP	KI	2/6	240	3	32	10	[77]
[Ru(Cl)(OAc)(PMe)]/Sc(OTf)/	CO ₂	1,4-Dioxane	—	1/3	75	16	21	1.3	[79]
[(PNN)Ru(H)(CO)]									
[(PNP)Ru(HBH)H(CO)]	CO ₂	THF	K ₃ PO ₄	0.25/5	95	54	550	10	[80]
[Ru(triphos)(tmm)] ₂	CO ₂	THF	EtOH	2/6	140	24	221	37	[81]
[(PNN)Ru(H)Cl(CO)]	CO ₂	DMSO	Cs ₂ CO ₃ /K ₃ PO ₄	0.1/6	150	96	n/a ^b	n/a	[82]
[(PNP)Ru(HBH ₃)H(CO)]	CO ₂	THF	PEHA ^c , K ₃ PO ₄	0.75/6.75	145	200	1200	6	[100]
[(PNP)Ru(H)Cl(CO)]	Ethylene carbonate	THF	KOtBu	0/6	140	72	87000	1200	[104]
[(PNN)Ru(H)(CO)]	urea	THF	—	0/1.36	110	72	n/a	n/a	[78]
[(PNN)Ru(H)(CO)]	HCOOMe	THF	—	0/5	110	14	4700	335	[106]
[FeCl ₂ { κ^3 -HC(pz) ₃ }]	CO ₂	—	PEHA	1.9/5.6	80	36	2387	66	[87]
[(PNP)Fe(H)(CO)]	CO ₂	1,4-Dioxane	Morpholine	1.7/7.9	100	16	590	37	[88]
[(PNP)MnBr(CO) ₂]	CO ₂	THF	K ₃ PO ₄	3/3	110	24~36	36	n/a	[107]
Co(BF ₄) ₂ ·6H ₂ O/PP ₃	CO ₂	THF/EtOH	HNTf ₂	2/7	100	24	50	2	[108]

^a MPa; ^b n/a=not available; ^c pentaethylenhexamine.

图 6 甲醇的间接合成

Figure 6 Indirect routes to methanol from CO₂

上述的报道使用的是单金属催化剂,产物为甲醇。后续的报道大多使用的是 Ru/Rh 双金属催化剂,可生成结构更为多样化的八电子还原产物。2015 年,韩布兴课题组^[83]报道了 [Ru₃(CO)₁₂]/[Rh₂(CO)₄Cl₂] 双金属催化体系氢化 CO₂ 生成 C₂+醇,在以 LiI 为促进剂,以 DMI 为溶剂的条件下具有高达 96.4% 的选择性。此外,160 °C 是报道至今利用 CO₂ 合成 C₂+醇的最低温度(Scheme 24)。

此外, Ru-Al 双金属协同催化^[84]CO₂ 氢化合成二烷氧基甲烷的反应经历了两次氢化(Scheme 25): (1) CO₂ 先被还原生成甲酸,随后与体系中的甲醇发生酯化反应生成甲酸酯; (2) 甲酸酯进一步还原生成了半缩醛,然后再与一分子甲醇生成 DMM 产物。在整个氢化还原过程中,CO₂ 本质上被还原为醇类化合物。

2020 年,孙文华等^[85]报道了使用一种新型的双膦

Ru(II) 催化剂实现了 CO₂ 的氢化还原为甲醇(图 7),随后原位与体系中的羧酸缩合生成羧酸酯,最高 TON 为 3260,芳香族和脂肪族羧酸均可有效地转化为相应的甲酯产物。此方法利用 CO₂ 氢化策略为精细化学品和甲醇的合成提供了新思路。

同年, Klankermayer 课题组^[86]报道了三齿膦配体整合的 Ru 催化剂对 CO₂ 的六电子还原为甲醇。与 CO₂ 氢化合成甲醇的大部分例子不同之处在于,该催化循环不需要经历甲酰胺或者甲酸酯中间体直接将 CO₂ 还原为甲醇(图 8)。在四氢呋喃溶液中,这种 Ru 配合物表现出很高的催化活性,TON 达 1100;在乙醇溶剂中,催化效率更高,TON 高达 2100。此外,该催化反应在非极性的长链醇(正辛醇、正癸醇)/H₂O 两相体系中很好地进行,甲醇产物可以溶于水并且易分离。

图式 23 串联反应策略用于 CO₂ 氢化合成甲醇

Scheme 23 Cascade reactions for the hydrogenation of CO₂ to methanol

图式 24 双金属 Ru/Rh 体系催化 CO₂ 氢化生成 C₂+醇

Scheme 24 Synthesis of C₂+alcohols by CO₂ hydrogenation with a homogeneous bimetallic Ru/Rh system

关于丰产金属催化 CO₂ 氢化合成甲醇, [FeCl₂{κ³-HC(pz)₃}] (pz=pyrazol-1-yl)配合物^[87]可在五乙烯六胺存在下直接催化 CO₂ 氢化合成甲醇, 收率为 44%, TON 高达 2387(图 9)。随后, 研究发现, [(PNP)Fe(H)(CO)]配合物催化 CO₂ 氢化制甲醇^[88], 反应分步进行: (1)在胺作用下, CO₂ 被氢气还原为甲酰胺; (2)随后, 甲酰胺进一步还原为甲醇和胺, 最高 TON 为 590。Co 和 Mn 的配合物也可催化 CO₂ 氢化合成甲醇, 但效率较低^[107-108]。

图式 25 Ru 催化 CO₂ 氢化合成 DRM

Scheme 25 Ruthenium-catalyzed synthesis of dialkoxymethanes

图 7 串联反应应用于 CO₂ 氢化合成羧酸甲酯

Figure 7 Cascade reactions for the hydrogenation of CO₂ to carboxylate ester

图 8 Ru/P₃ 配合物催化 CO₂ 氢化合成甲醇

Figure 8 Ru/P₃-catalyzed hydrogenation of CO₂ to methanol

图 9 Fe 催化 CO₂ 氢化合成甲醇

Figure 9 Fe-catalyzed hydrogenation of CO₂ to methanol

近年来发展的 **6e** 还原还包括 CO_2 参与不饱和烃的不对称还原羟甲基化反应, 所使用的底物包括芳基乙烯和芳基 1,3-丁二烯^[89a-89b], 联烯^[89c]以及芳基炔^[89d]. 以硅烷作为还原剂, 铜催化产生的 Cu-H 物种与不饱和烃, 形成 C-Cu 键的中间体; 随后 CO_2 插入 C-Cu 键生成的羧酸, 进一步被硅烷还原为羟甲基化产物.

4 CO_2 的原位催化氢化

CCS (Carbon capture and sequestration) 策略是规模减缓 CO_2 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^[90]. 着眼于 CO_2 吸收和资源化利用相结合的策略 (CCU, Carbon Capture and Utilization), 将 CO_2 的吸收产物进行原位氢化, 既可绕过脱附、压缩环节, 减少设备投入及节能降耗^[91]; 同时, 吸收过程中 CO_2 分子得到活化, 有利于后续化学转化在低压温和条件下进行. 现有的吸收体系脱附 CO_2 能耗高, 吸收量和吸收速率还有待提高, 这成为影响 CCS 在工业上应用的重要因素. 因此, 改进吸收剂和吸收方法以减少能量投入是当今 CCS 技术的关键. 更为重要的是, 吸收剂通过化学反应对气态 CO_2 的吸收可以得到盐类化合物, 同时碳氧中心被活化, 因此可以认为, 化学吸收的过程是在常压下对 CO_2 活化的过程. 如果能够将 CO_2 的吸收和资源化利用相结合, 即利用吸收的 CO_2 作为反应的起始原料, 绕过脱附、压缩等耗能过程. 因此,

CO_2 经过吸收和预活化后能够直接转化为高附加值的化学品^[92]. 鉴于 CO_2 吸收和资源化利用相结合的策略, 设想将 CO_2 的催化氢化反应作为重要的资源化利用的途径引入到 CCU 中来, 能在节能的同时获得更多的化石燃料能源替代物, 将具有重大的意义, 该方法为 C_1 资源的转化提供了新思路. 在这里我们将主要介绍 CO_2 的捕集及其后续催化氢化反应相结合的策略, 以及应用于甲酸和甲醇的制备, 重点分析讨论了 CO_2 的原位催化氢化反应机理和最新进展.

4.1 有机胺捕集 CO_2 氢化还原为甲酸盐

4.1.1 非水溶液或者无溶剂体系

尽管在过去十年, 有许多报道涉及到使用均相和非均相催化 CO_2 氢化生成甲酸盐^[93], 但是关于 CO_2 的捕集与原位氢化转化的报道却相对较晚. 我们课题组发展了聚乙二醇/超强碱、离子液体、氨基碱体系用于捕集, 活化以及原位转化 CO_2 生成高附加值化学品, 包括碳酸酯、脲、噁唑啉酮、甲酸和甲酸盐等^[92a-92c], 在 CO_2 的捕集利用方面做了系列开创性的工作 (表 5, 图 10).

2013 年, 我们使用聚乙炔亚胺在甲醇溶液中捕集 CO_2 , 随后在 Rh 催化剂的作用下, 将捕集 CO_2 生成的中间体原位氢化为甲酸盐 (表 5, Entry 1; Scheme 26)^[94]. 在该体系中, 活性催化剂是 Rh 的金属前驱体与膦配体原位形成的. 在乙二醇溶液中, 当使用 1,5-二氮杂双环

图 10 二氧化碳的捕集与原位氢化为甲酸盐举例

Figure 10 Selected examples of integrated CO_2 capture with amine and conversion to formate

表 5 二氧化碳的捕集与原位氢化为甲酸盐举例
Table 5 Selected examples of integrated CO₂ capture with amine and conversion to formate

Entry	Amine	Capture solvent	Captured as ^a	Precat.	P(H ₂)/MPa	T/°C (t/h)	Yield/% (TON)	Ref.
1	1	Glycol	b	RhCl ₃ ·3H ₂ O + L-1 ^b	4.0	60 (16)	55 (726)	[86]
2	2	—	b	RhCl ₃ ·3H ₂ O + L-2 ^b	4.0	60 (16)	97 (169)	[87]
3	3	—	c	^d	2.0	120 (1)	n/a ^g (248)	[89]
4	4	Water	b	C-1	5.0	55 (20)	95 (7375)	[90]
5	PEHA ^e	Water	b+c	C-2	8.0	50 (10)	53 (255)	[90]
6	5	Water	b	C-3 ^f	11.0	130 (12)	93 (700)	[90]

^a CO₂ was captured as either bicarbonate (b) or carbamate (c). ^b The catalyst was formed *in situ*. ^c A separate capture step was not performed. ^d The catalytic center was incorporated into the amine (3). ^e Pentaethylenehexamine. ^f The active catalyst species formed *in situ*. ^g n/a = not available.

图式 26 聚乙烯亚胺用于 CO₂ 的捕集与氢化合成甲酸

Scheme 26 Polyamine used for the CO₂ capture and hydrogenation for the synthesis of formic acid

[4.3.0] 壬-5-烯(DBN)捕获 CO₂ 时(6 mmol DBN/7.2 mmol 乙二醇), 在 RhCl₃·3H₂O 和 PPh₂Cy 膦配体的作用下获得了最好的催化活性, 甲酸盐的产率为 55%, 最高 TON 可达 726. 在 CO₂ 的捕获过程中, 乙二醇可以捕获 CO₂ 形成的碳酸盐. 同时, 还需要注意的是, 当使用聚乙烯亚胺(PEI₆₀₀)作为 CO₂ 吸收剂时, PEI₆₀₀ 中的氮原子和金属 Rh 中心有相互作用, 因此聚多胺在催化体系中可能还具有配体的作用, 与金属 Rh 中心有较弱的配位.

使用苯并丁二酰亚胺钾盐作为 CO₂ 吸收剂, 在室温条件下几乎可以定量的吸收 CO₂, 随后在 RhCl₃·H₂O 的催化作用下将捕集的 CO₂ 原位氢化还原为甲酸, 可以获得 74% 的收率^[95] (Scheme 27). 此外, 我们借鉴超强有机碱功能化的质子型离子液体体系, 设计了以咪类衍生物作为 CO₂ 捕集剂的催化体系(表 5, Entry 2; Scheme 26)^[96]. 结果表明, 比 PPh₂Cy 更为优异的膦配体 DPEphos (L-2), 在相似的反应条件下, 最高 TON 可以达到 516. 同年, McNamara 和 Hicks 等^[97]报道了可调控的多功能 PEI 材料用于吸附 CO₂, 随后在 Ir 催化剂的作用下 CO₂ 氢化合成甲酸(表 5, Entry 3). 所设计的复合型 PEI 催化剂中的两类结构片段可以协同完成氢化反应, 其作用分别如下, 即(1)通过 PEI 捕集 CO₂, (2)使用 Ir 配合物催化 CO₂ 的氢化, (3) PEI 催化剂可以稳定甲酸产物. 虽然该体系只能在 2 MPa 的 CO₂ 氛围中完成捕集才能实现后续的原位转化, 但是也可作为多功能复合型催化体

系的设计提供借鉴.

图式 27 邻苯二甲酰亚胺盐及咪类衍生物用于 CO₂ 的捕集与氢化

Scheme 27 Phthalimide salts and amidino alcohol derivative used in CO₂ capture and hydrogenation

4.1.2 有机胺的水溶液体系

2016 年, Prakash 课题组^[98]报道了胺的水溶液用于捕集 CO₂, 随后在 Ru/PNP 配合物的催化作用下将捕集的 CO₂ 原位氢化为甲酸盐(表 5, Entries 4, 5; 图 11). 本研究的亮点在于: (1)使用有机胺的水溶液捕集 CO₂, 容易放大反应; (2)催化反应在两相溶液中进行, 催化剂利于回收; (3)除了 Ru 配合物以外, Fe 配合物也可以用于该体系并展现出很好的催化活性. 催化剂的可回收以及水相反应的特性使得放大反应能够顺利进行. 当使用 TMG (4)作为碱, Ru-Macho-BH (C-1)作为氢化催化剂时, 反应生成甲酸的收率为 95%, TON 高达 7375, 所生

图 11 两相体系中催化剂的回收

Figure 11 Catalyst recycling in a biphasic reaction system

成的甲酸负离子从金属 Ru 中心的脱附是反应的决速步。2018 年, Huang 课题组^[99]使用了类似的策略, 采用五甲基二乙烯三胺(PMDTA)作为 CO₂ 捕获剂, 甚至可以捕获空气中的 CO₂, 最终使用氮膦三齿配体螯合的 Ru 配合物作为催化剂实现对捕获的 CO₂ 进行高选择性的氢化还原为甲酸(表 5, Entry 6)。反应条件相对温和, $P_{H_2}=11$ MPa, $T=130$ °C, TOF 可以达到 990 h^{-1} 。

4.2 有机胺捕集 CO₂ 氢化还原为甲醇

4.2.1 噁唑啉酮/环状碳酸酯的制备

2015 年, Milstein 课题组^[82]报道了使用氨基醇作为 CO₂ 捕获剂, 以 Cs₂CO₃ 作为催化剂, 可以在低压条件下吸收 CO₂ ($P_{CO_2}=0.1\sim0.3$ MPa), 生成相应的噁唑啉酮化合物(Scheme 28)。随后, 在 Ru/PNN 三齿配合物催化剂的作用下, 可以将噁唑啉酮氢化为甲醇, 收率为 53%, 氨基醇回收率为 74%。

图式 28 噁唑啉酮氢化合成甲醇

Scheme 28 Hydrogenation of oxazolinone for the synthesis of methanol

4.2.2 氨基甲酸盐/碳酸盐的制备

上文中提到 Sanford 课题组^[80]发展的有机胺协助的 CO₂ 氢化还原为甲醇的过程, 随后 Parakash 课题组^[100]采用 CCU 策略, 使用有机胺作为 CO₂ 捕获试剂, 在室温下向有机胺溶液中鼓入含有 CO₂ 的混合气体生成氨基甲酸盐和碳酸盐, 随后使用过渡金属催化剂氢化捕集 CO₂ 生成的中间体, 从而实现了甲醇的合成(图 12)。对于氨基甲酸盐的氢化本质上很可能是气体 CO₂ 而不是氨基甲酸盐的氢化, 原因在于氨基甲酸盐具有富电子特性, 直接氢化较为困难。使用聚多胺的水溶液具有四大优点: (1)有利于放大反应, (2)低挥发度, (3)低成本, (3)方便易得。使用五乙烯六胺(PEHA)作为 CO₂ 捕获剂, Ru-Macho-BH (C-1)作为氢化的催化剂, 体系的收率可以达到 79%。此外, 该催化体系可以在保持较高活性的前提下循环使用五次以上, 这是首例吸附空气中的 CO₂ 将其氢化还原为甲醇的报道。

图 12 聚多胺捕集 CO₂ 并原位氢化为甲醇Figure 12 CO₂ capture and *in situ* hydrogenation to CH₃OH using a polyamine

4.3 氢氧化物作为 CO₂ 捕获剂

虽然有机胺和氨基醇能够有效地捕获 CO₂, 但是这两类捕获剂往往易挥发, 因而造成环境污染。相对而言, 氢氧化钠、氢氧化钾的水溶液具有低的饱和蒸气压, 价格便宜, 甚至能够与较低浓度的 CO₂ 反应生成碳酸氢盐。因此氢氧化物是一类很理想的 CO₂ 吸附材料。虽然, 碳酸氢盐的氢化生成甲酸盐的报道较多^[47,101], 但是直到 2018 年, Parakash 课题组^[102]才报道了使用氢氧化钾捕集 CO₂ 并将其原位氢化生成甲酸盐(Scheme 29)。在氢氧化物中, NaOH、KOH 和 CsOH 在整个串联反应中展

现出了很好的效果. 反应的第一步是氢氧化物与 CO_2 生成碳酸氢盐, 随后在 Ru 和 Fe 配合物的存在下被还原为甲酸盐. 在该体系中, 甲基四氢呋喃/ H_2O 两相体系对于反应结束以后催化剂和产物的分离起到了决定性作用, 分离的催化剂可以重复使用多次, 而且活性得以保持. 使用氢氧化物捕获空气中的 CO_2 生成碳酸氢盐, 再进一步还原为甲醇的过程还未能实现, 原因在于甲酸盐的不可还原性, 因为甲酸负离子会和金属中心发生强的配位从而限制了其进一步还原为甲醇.

图式 29 聚多胺捕集 CO_2 并原位氢化为甲醇

Scheme 29 CO₂ capture and *in situ* hydrogenation to CH_3OH using a polyamine

5 CO₂ 的间接催化氢化

与 CCU 策略的相关报道非常类似的概念是 CO_2 的间接氢化, 使用的是固定/捕集的 CO_2 , 或者是 CO_2 的衍生物, 例如碳酸酯、噁唑啉酮、脲等, 经过还原反应生成甲醇、甲酸或者甲酸盐. 整个过程被视为是 CO_2 的间接氢化还原. 反应使用 CO_2 衍生物可以视为其中的 $\text{C}=\text{O}$ 被预活化, 因此与气态 CO_2 氢化相比, 这种间接氢化过程的反应条件往往更为温和^[103].

近年来, CO_2 衍生物的氢化相关体系报道较多. Milstein 课题组^[78a]报道了去芳香化的吡啶或者联吡啶骨架的 Ru/PNN 配合物用于碳酸酯和氨基甲酸酯的氢化生成甲醇(Scheme 30). 此外, 使用这种 Ru 催化剂还可以将甲酸酯氢化为甲醇. 这些反应具有原子经济性高, 反应条件温和, 中性条件下即可高效进行; 而且可以在无溶剂条件下进行. 整个过程没有废弃物生成, 绿色环保友好.

$[(\text{PNN})\text{Ru}(\text{CO})(\text{H})]$ 催化剂也可用于脲合成甲醇的氢化^[78b] (Scheme 31). 氢化体系只需要 2 mol% 的 Ru 催化剂, 在相对温和的条件下 ($P_{\text{H}_2} = 1.36 \text{ MPa}$, $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$), 一系列脲衍生物被高效地还原为甲醇和胺. 机理研究表明该反应涉及到甲酰胺中间体.

2012 年, 丁奎岭课题组^[104]报道了 Ru/PNP 促进环状碳酸酯的氢化合成甲醇以及二醇类化合物(Scheme 32), 这是一种经由碳酸乙烯酯氢化间接合成甲醇的策略. 不同于传统的 Omega Shell 过程^[105], 本方法采取的

图式 30 催化甲酸酯、碳酸二甲酯和氨基甲酸酯的氢化合成甲醇

Scheme 30 Alternative routes to methanol based on methyl formate, dimethyl carbonate and organo-carbamates.

图式 31 PNN/Ru 催化剂用于脲衍生物的氢化反应

Scheme 31 Hydrogenation of urea derivatives using PNN pincer catalyst

是碳酸乙烯酯氢化的方式合成邻二醇和甲醇. 在相对温和的反应条件下 ($P_{\text{H}_2} = 6 \text{ MPa}$, $135 \text{ }^\circ\text{C}$, 72 h), 反应效率非常高, 最高 TON 可达 87000, $\text{TOF} = 1200 \text{ h}^{-1}$. 此外, 该催化体系还可以 99% 的收率经由聚碳酸丙烯酯的氢化降解制备甲醇和丙二醇.

通常来说, 用于 CO_2 间接氢化的催化剂主要是 Pincer 配合物, 例如吡啶或联吡啶骨架的 PNN-Ru(II), CNN-Ru(II), Ru-Macho-BH 和有机胺骨架的 PNP-Ru(II) 配合物. 2019 年, 我们课题组^[103]报道了使用氮杂环丙烷与 CO_2 反应生成的噁唑啉酮作为氢化反应的前驱体, 在 Pd/C 催化剂的存在下, 以 H_2 作为氢源实现了噁唑啉酮的氢化反应生成甲酸, 同时生成直链的有机胺(Scheme 33). 该过程也可以理解为是对 CO_2 捕集后的原位氢化反应, 通过一系列条件筛选, 反应可以获得很好的甲酸收率(42%~92%)以及 2-芳基胺收率(63%~98%).

6 总结与展望

CO_2 是一种非常有用的 C_1 资源, 使用均相催化氢化的策略对其进行合理利用, 可以减少对化石原料的依赖、缓解全球的能源危机以及温室效应等环境问题. 通过使用不同的催化体系, 主要为贵金属催化剂以及廉价金属催化剂两大类, 可以将 CO_2 分别还原为甲酸、甲酰

图式 32 碳酸酯催化氢化为甲醇

Scheme 32 Hydrogenation of carbonates to produce methanol

图式 33 噁唑啉酮的氢化合成甲酸

Scheme 33 Hydrogenation of 5-aryl-2-oxazolidinones to produce formic acid

胺、甲酸酯、甲醛、甲醇和 C_2+ 醇等产物。从目前相关的报道来看, 贵金属催化剂, 例如 Ru、Rh、Ir 等配合物对于 CO_2 的两电子氢化还原至甲酸、甲酰胺和甲酸酯等产物具有很好的催化活性; 而廉价金属催化效率相对较低, 例如 Fe、Co、Ni 和 Cu 等。在氢化反应中, 对于 CO_2 的四电子还原至甲醛以及六电子还原至甲醇的诸多报道中, 同样是贵金属催化剂展现出了很好的催化活性, 而廉价金属对于相关转化的报道则较少。催化剂使用的配体主要是膦配体(单膦配体、双齿膦配体、多齿膦配体等)、氮膦配体、氮氧配体等, 相对而言氮膦配体活性最高, 应用最为广泛。

对于 CO_2 的催化氢化研究领域, 目前主要存在的研究挑战在于: (1) 目前报道的催化体系往往是贵金属, 经济成本较高, 因此如何提升廉价金属的催化活性成为了关键问题; (2) 对于氢气作为氢源的 CO_2 氢化反应, 氢气的清洁制备也有较大的挑战, 因此工业上开发高效的产氢利用可再生电能或太阳能等尤为重要; (3) 对于 CCU 策略在 CO_2 氢化反应中的应用, 还有很多的科学问题亟待解决, 例如开发更为新颖廉价的 CO_2 捕集方式等; (4) 目前的氢化反应研究, 基础研究向工业生产转化成功的例子较少, 因此开发能够实现工业化生产的催化氢化体系是亟待解决的重大课题之一。 CO_2 催化氢化的大规模工业化应用势必会促进碳中和进程, 实现人类社会的可持续发展。

References and note

- [1] <https://www.iea.org/reports/global-energy-co2-status-report-2019>.
- [2] Wuebbles, D. J.; Easterling, D. R.; Hayhoe, K.; Knutson, T.; Kopp, R. E.; Kossin, J. P.; Kunkel, K. E.; LeGrande, A. N.; Mears, C.; Sweet, W. V.; Taylor, P. C.; Vose, R. S.; Wehner, M. F. In *Climate Science*

Special Report: Fourth National Climate Assessment, Vol. I, U.S. Global Change Research Program, Washington, DC, **2017**, pp. 35~72.

- [3] (a) 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.)
(b) Dong, K. W.; Razzaq, R.; Hu, Y. Y.; Ding, K. L. *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375*, 23.
(c) Li, Y.; Wang, Z.; Liu, Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 1978 (in Chinese). (李勇, 王征, 刘庆彬, 有机化学, **2017**, *37*, 1978.)
(d) Zhang, W. Z.; Zhang, N.; Guo, C. X.; Lu, X. B. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 1309 (in Chinese). (张文珍, 张宁, 郭春晓, 吕小兵, 有机化学, **2017**, *37*, 1309.)
(e) Tortajada, A.; Juliá-Hernández, F.; Börjesson, M.; Moragas, T.; Martín, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 15948.
(f) Wang, Q.; Sun, J. *Chem. Bull.* **2018**, *81*, 312 (in Chinese). (王强, 孙京, 化学通报, **2018**, *81*, 312.)
(g) Zhang, Y.; Cen, J.; Xiong, W.; Qi, Z.; Jiang, H. *Prog. Chem.* **2018**, *30*, 547 (in Chinese). (张宇, 岑竞鹤, 熊文芳, 戚朝荣, 江焕峰, 化学进展, **2018**, *30*, 547.)
(h) Wang, S.; Xi, C. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 382.
(i) Chen, L.; Xie, J. H. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 247 (in Chinese). (程磊, 谢建华, 有机化学, **2020**, *40*, 247.)
(j) Ye, J. H.; Ju, T.; Huang, H.; Liao, L. L.; Yu, D. G. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 2518.
(k) Yi, Y. P.; Hang, W.; Xi, C. J. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 80 (in Chinese). (易雅平, 杭炜, 席婵娟, 有机化学, **2021**, *41*, 80.)
(o) Zhang, Z.; Gong, L.; Zhou, X. Y.; Yan, S. S.; Li J.; Yu, D. G. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 783 (in Chinese). (张振, 龚莉, 周晓渝, 颜思顺, 李静, 余达刚, 化学学报, **2019**, *77*, 783.)
(p) Zhou, C.; Li, M.; Yu, J. T.; Sun, S.; Cheng, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 2221 (in Chinese). (周聪, 李渺, 于金涛, 孙松, 成江, 有机化学, **2020**, *40*, 2221.)
(q) Chen, K. H.; Li, H. R.; He, L. N. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 2195.
(陈凯宏, 李红茹, 何良年, 有机化学, **2020**, *40*, 2195.)
(r) Guo, X.; Wang, Y. Z.; Chen, J.; Li, G. Q.; Xia, J. B. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 2208 (in Chinese). (郭霄, 王亚洲, 陈洁, 李公强, 夏纪宝, 有机化学, **2020**, *40*, 2208.)
[4] Leitner W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 2207.
[5] (a) Boddien, A.; Mellmann, D.; Gärtner, F.; Jackstell, R.; Junge, H.; Dyson, P. J.; Laurenczy, G.; Ludwig, R.; Beller, M. *Science* **2011**, *333*, 1733.
(b) Sordakis, K.; Tang, C. H.; Vogt, L. K.; Junge, H.; Dyson, P. J.; Beller, M.; Laurenczy, G. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 372.
[6] Ding, S. T.; Jiao, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 9226.
[7] Álvarez, A.; Bansode, A.; Urakawa, A.; Bavykina, A. V.; Wezendonk,

- T. A.; Makkee, M.; Gascon, J.; Kapteijn, F. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9804.
- [8] Sordakis, K.; Tang, C. H.; Vogt, L. K.; Junge, H.; Dyson, P. J.; Beller, M.; Laurenczy, G. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 372.
- [9] Farlow, M. W.; Adkins, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2222.
- [10] Inoue, Y.; Izumida, H.; Sasaki, Y.; Hashimoto, H. *Chem. Lett.* **1976**, 863.
- [11] Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Nature* **1994**, *368*, 231.
- [12] Jessop, P. G.; Hsiao, Y.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8851.
- [13] Kröcher, O.; Köppel, R. A.; Baiker, A. *Chem. Commun.* **1997**, 453.
- [14] Munshi, P.; Main, A. D.; Linehan, J. C.; Tai, C. C.; Jessop, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7963.
- [15] Himeda, Y.; Onozawa-Komatsuzaki, N.; Sugihara, H.; Arakawa, H.; Kasuga, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 1480.
- [16] Federsel, C.; Jackstell, R.; Boddien, A.; Laurenczy, G.; Beller, M. *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1048.
- [17] Sanz, S.; Azua, A.; Peris, E. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6339.
- [18] Liu, Q.; Wu, L.; Gulak, S.; Rockstroh, N.; Jackstell, R.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 7085.
- [19] Kothandaraman, J.; Czaun, M.; Goeppert, A.; Haiges, R.; Jones, J. P.; May, R. B.; Prakash, G. K. S.; Olah, G. A. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 1442.
- [20] Huff, C. A.; Sanford, M. S. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2412.
- [21] Zhang, L.; Han, Z.; Zhao, X.; Wang, Z.; Ding, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 6186.
- [22] Rohmann, K.; Kothe, J.; Haenel, M. W.; Englert, U.; Hölscher, M.; Leitner, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 8966.
- [23] Weillhard, A.; Qadir, M. I. Sans, V. Dupont, J. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1628.
- [24] Zhang, F. H.; Liu, C.; Li, W.; Tian, G. L.; Xie, J. H.; Zhou, Q. L. *Chin. J. Chem.* **2018**, *36*, 1000.
- [25] Westhues, N.; Belleflamme, M.; Klankermayer, J. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 5269.
- [26] Malaza, S. S. P.; Makhubela, B. C. E. *Journal of CO₂ Utilization* **2020**, *39*, 101149.
- [27] Tsai, J. C.; Nicholas, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5117.
- [28] Hutschka, F.; Dedieu, A.; Eichberger, M.; Fornika, R.; Leitner, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4432.
- [29] Zhang, J. J.; Qian, Q. L.; Wang, Y.; Bediako, B. B.; Cui, M.; Yang, G. Y.; Han, B. X. *Green Chem.* **2019**, *21*, 233.
- [30] Laureanti, J. A.; Buchko, G. W.; Katipamula, S.; Su, Q.; Linehan, J. C.; Zadvornyy, O. A.; Peters, J. W.; O'Hagan, M. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 620.
- [31] Gassner, F.; Leitner, W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1465.
- [32] Ezhova, N. N.; Kolesnichenko, N. V.; Bulygin, A. V.; Slivinskii, E. V.; Han, S. *Russ. Chem. Bull.* **2002**, *51*, 2165.
- [33] Li, Y. N.; He, L. N.; Liu, A. H.; Lang, X. D.; Yang, Z. Z.; Yu, B.; Luan, C. R. *Green Chem.* **2013**, *15*, 2825.
- [34] Himeda, Y.; Onozawa-Komatsuzaki, N.; Sugihara, H.; Arakawa, H.; Kasuga, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 1480.
- [35] Himeda, Y.; Onozawa-Komatsuzaki, N.; Sugihara, H.; Kasuga, K. *Organometallics* **2007**, *26*, 702.
- [36] Ogo, S.; Kabe, R.; Hayashi, H.; Harada, R.; Fukuzumi, S. *Dalton Trans.* **2006**, 4657.
- [37] Tanaka, R.; Yamashita, M.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14168.
- [38] Schmeier, T. J.; Dobereiner, G. E.; Crabtree, R. H.; Hazari, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9274.
- [39] Azua, A.; Sanz, S.; Peris, E. *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 3963.
- [40] Liu, C.; Xie, J. H.; Tian, G. L.; Li, W.; Zhou, Q. L. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2928.
- [41] Fidalgo, J.; Ruiz-Castañeda, M.; García-Herbosa, G.; Carbayo, A.; Jalón, F. A.; Rodríguez, A. M.; Manzano, B. R.; Espino, G. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 14186.
- [42] Kanega, R.; Ertem, M. Z.; Onishi, N.; Szalda, D. J.; Fujita, E. *Organometallics* **2020**, *39*, 1519.
- [43] Hull, J. F.; Himeda, Y.; Wang, W. H.; Hashiguchi, B.; Periana, R.; Szalda, D. J.; Muckerman, J. T.; Fujita, E. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 383.
- [44] Lu, S. M.; Wang, Z.; Li, J.; Xiao, J.; Li, C. *Green Chem.* **2016**, *18*, 4553.
- [45] Evans, G. O.; Newell, C. J. *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *31*, L387.
- [46] Tai, C. C.; Chang, T.; Roller, B.; Jessop, P. G. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7340.
- [47] Federsel, C.; Boddien, A.; Jackstell, R.; Jennerjahn, R.; Dyson, P. J.; Scopelliti, R.; Laurenczy, G.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 9777.
- [48] Ziebart, C.; Federsel, C.; Anbarasan, P.; Jackstell, R.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Beller, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20701.
- [49] Montandon-Clerc, M.; Laurenczy, G. *J. Catal.* **2018**, *362*, 78.
- [50] Bertini, F.; Gorgas, N.; Stöger, B.; Peruzzini, M.; Veiros, L. F.; Kirchner, K.; Gonsalvi, L. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2889.
- [51] Jayarathne, U.; Hazari, N.; Bernskoetter, W. H. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1338.
- [52] (a) Liu, W. P.; Sahoo, B.; Junge, K.; Beller, M. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1858.
(b) Federsel, C.; Ziebart, C.; Jackstell, R.; Baumann, W.; Beller, M. *Chem.-Eur. J.* **2012**, *18*, 72.
- [53] Tai, C. C.; Chang, T.; Roller, B.; Jessop, P. G. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7340.
- [54] Affan, M. A.; Jessop, P. G. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 7301.
- [55] Affan, M. A.; Schatte, G.; Jessop, P. G. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 14275.
- [56] Watari, R.; Kayaki, Y.; Hirano, S.; Matsumoto, N.; Ikariya, T. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 1369.
- [57] Zall, C. M.; Linehan, J. C.; Appel, A. M. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5301.
- [58] Li, R. P.; Zhao, Y. F.; Li, Z. Y.; Wu, Y. Y.; Wang, J. J.; Liu, Z. M. *Sci. China Chem.* **2019**, *62*, 256.
- [59] (a) Du, C. Y.; Chen, Y. F. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 938 (in Chinese).
(杜重阳, 陈耀峰, 化学学报, **2020**, *78*, 938.)
(b) Du, C. Y.; Chen, Y. F. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 1057.
- [60] Langer, R.; Diskin-Posner, Y.; Leitner, G.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 9948.
- [61] Zhang, Y.; MacIntosh, A. D.; Wong, J. L.; Bielinski, E. A.; Williard, P. G.; Mercado, B. Q.; Hazari, N.; Bernskoetter, W. H. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4291.
- [62] Bertini, F.; Mellone, I.; Ienco, A.; Peruzzini, M.; Gonsalvi, L. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1254.
- [63] Zhu, F.; Zhu-Ge, L.; Yang, G.; Zhou, S. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 609.
- [64] Federsel, C.; Ziebart, C.; Jackstell, R.; Baumann, W.; Beller, M. *Chem.-Eur. J.* **2012**, *18*, 72.
- [65] Jeletic, M. S.; Mock, M. T.; Appel, A. M.; Linehan, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11533.
- [66] Badiei, Y. M.; Wang, W.-H.; Hull, J. F.; Szalda, D. J.; Muckerman, J. T.; Himeda, Y.; Fujita, E. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12576.
- [67] Spentzos, A. Z.; Barnes, C. L.; Bernskoetter, W. H. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8225.
- [68] Enthaler, S.; Bruck, A.; Kammer, A.; Junge, H.; Irran, E.; Gulak, S. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 65.
- [69] Zhang, Y. Y.; Williard, P. G.; Bernskoetter, W. H. *Organometallics* **2016**, *35*, 860.
- [70] Reuss, G.; Disteldorf, W.; Gamer, A. O.; Hilt, A. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [71] Bontemps, S.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4419.
- [72] Ren, X. Y.; Zheng, Z. Y.; Zhang, L.; Wang, Z.; Xia, C. G.; Ding, K. L. *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 316.
- [73] Hua, K. M.; Liu, X. F.; Wei, B. Y.; Shao, Z. L.; Deng, Y. C.; Zhong, L. S.; Wang, H.; Sun, Y. H. *Green Chem.* **2021**, DOI: 10.1039/d0gc03913f.
- [74] (a) Arpe, H. J. *Industrial Organic Chemistry*, Vol. 5, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
(b) Bertau, M.; Offermanns, H.; Plass, L.; Schmidt, F.; Wernicke, H. *J. Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future*, Springer, Amsterdam, **2013**.
(c) Baerns, M.; Behr, A.; Brehm, A.; Gmehling, J.; Hofmann, H.;

- Onken, U.; Renken, A. *Technische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [75] (a) Gaikwad, R.; Bansode, A.; Urakawa, A. *J. Catal.* **2016**, *343*, 127.
(b) Xie, S.; Zhang, W.; Lan, X.; Lin, H. *ChemSusChem* **2020**, *13*, 6141.
- [76] Jessop, P. G. In *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Eds.: de Vries, J. G.; Elsevier, C. J., Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, p. 489.
- [77] (a) Tominaga, K. I.; Sasaki, Y.; Kawai, M.; Watanabe, T.; Saito, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 629.
(b) Tominaga, K. I.; Sasaki, Y.; Watanabe, T.; Saito, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2837.
- [78] (a) Balaraman, E.; Gunanathan, C.; Zhang, J.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 609.
(b) Balaraman, E.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 11702.
(c) Balaraman, E.; Gnanaprakasam, B.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16756.
- [79] Huff, C. A.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18122.
- [80] Rezayee, N. M.; Huff, C. A.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1028.
- [81] Wesselbaum, S.; Stein, T. v.; Klankermayer, J.; Leitner, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 7499.
- [82] Khushnutdinova, J. R.; Garg, J. A.; Milstein, D. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2416.
- [83] Qian, Q. L.; Cui, M.; He, Z. H.; Wu, C. Y.; Zhu, Q. G.; Zhang, Z. F.; Ma, J.; Yang, G. Y.; Zhang, J. J.; Han, B. X. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5685.
- [84] Thenert, K.; Beydoun, K.; Wiesenthal, J.; Leitner, W.; Klankermayer, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 12266.
- [85] Wang, Z.; Zhao, Z. W.; Li, Y.; Zhong, Y. X.; Zhang, Q. Y.; Liu, Q. B.; Solan, G. A.; Ma, Y. P.; Sun, W. H. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 6766.
- [86] Schieweck, B. G.; Jurling-Will, P.; Klankermayer, J. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 3890.
- [87] Ribeiro, A. P. C.; L. Martins, M. D. R. S.; Pombeiro, A. J. L. *Green Chem.* **2017**, *19*, 4811.
- [88] Lane, E. M.; Zhang, Y.; Hazari, N.; Bernskoetter, W. H. *Organometallics* **2019**, *38*, 3084.
- [89] (a) Gui, Y. Y.; Hu, N. F.; Chen, X. W.; Liao, L. L.; Ju, T.; Ye, J. H.; Zhang, Z.; Li, J.; Yu, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17011.
(b) Qiu, J.; Gao, S.; Li, C. P.; Zhang, L.; Wang, Z.; Wang, X. M.; Ding, K. L. *Chem.-Eur. J.* **2019**, *25*, 13874.
(c) Chen, X. W.; Zhu, L.; Gui, Y. Y.; Jing, K.; Jiang, Y. X.; Bo, Z. Y.; Lan, Y.; Li, J.; Yu, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18825.
(d) Wang, M. Y.; Jin, X.; Wang, X. F.; Xia, S. M.; Wang, Y.; Huang, S. Y.; Li, Y.; He, L. N.; Ma, X. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 3984.
- [90] (a) Bara, J. E.; Carlisle, T. K.; Gabriel, C. J.; Camper, D.; Finotello, A.; Gin, D. L.; Noble, R. D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 2739.
(b) Wang, C. M.; Luo, H. M.; Jiang, D. E.; Li, H. R.; Dai, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 5978.
- [91] (a) Li, Y. N.; He, L. N.; Liu, A. H.; Lang, X. D.; Yang, Z. Z.; Yu, B.; Luan, C. R. *Green Chem.* **2013**, *15*, 2825.
(b) Yang, Z. Z.; He, L. N.; Gao, J.; Liu, A. H.; Yu, B. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6602.
(c) Kar, S.; Goeppert, A.; Surya Prakash, G. K. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2892.
- [92] (a) Yang, Z. Z.; Zhao, Y. N.; He, L. N. *RSC Adv.* **2011**, *1*, 545.
(b) Yang, Z. Z.; He, L. N.; Zhao, Y. N.; Li, B.; Yu, B. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3971.
(c) Liu, A. H.; Ma, R.; Song, C.; Yang, Z. Z.; Yu, A.; Cai, Y.; He, L. N.; Zhao, Y. N.; Yu, B.; Song, Q. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 11306.
(d) Li, Y. N.; He, L. N.; Diao, Z. F.; Yang, Z. Z. Carbon Capture with Simultaneous Activation and Its Subsequent Transformation, Eds.: Eldik, van R.; Aresta, M., Vol. 66 (ISBN 978-0-12-420221-4), In *Advances in Inorganic Chemistry*, Academic Press, Burlington, **2014**, p. 289.
- (e) Markewitz, P.; Kuckshinrichs, W.; Leitner, W.; Linssen, J.; Zapp, P.; Bongartz, R.; Schreiber, A.; Müller, T. E. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7281.
- (f) Li, Y. N.; He, L. N. *Chin. Sci. Bull.* **2015**, *60*, 1465 (in Chinese). (李雨浓, 何良年, 科学通报, **2015**, *60*, 1465.)
- (g) Fu, H. C.; You, F.; Li, H. R.; He, L. N. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 525.
- [93] (a) Su, J.; Lu, M.; Lin, H. *Green Chem.* **2015**, *17*, 2769.
(b) Moret, S.; Dyson, P. J.; Laurenczy, G. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4017.
(c) Schuchmann, K.; Müller, V. *Science* **2013**, *342*, 1382.
(d) Wang, W. H.; Himeda, Y.; Muckerman, J. T.; Manbeck, G. F.; Fujita, E. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12936.
(e) Zhao, T.; Hu, X.; Wu, Y.; Zhang, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 722.
(f) Scott, M.; Blas Molinos, B.; Westhues, C.; Franciò, G.; Leitner, W. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1085.
- [94] Li, Y. N.; He, L. N.; Liu, A. H.; Lang, X. D.; Yang, Z. Z.; Yu, B.; Luan, C. R. *Green Chem.* **2013**, *15*, 2825.
- [95] Zhang, S.; Li, Y. N.; Zhang, Y. W.; He, L. N.; Yu, B.; Song, Q. W.; Lang, X. D. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1484.
- [96] Li, Y.-N.; He, L.-N.; Lang, X.-D.; Liu, X.-F.; Zhang, S. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 49995.
- [97] McNamara, N. D.; Hicks, J. C. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1114.
- [98] Kothandaraman, J.; Goeppert, A.; Czaun, M.; Olah, G. A.; Surya Prakash, G. K. *Green Chem.* **2016**, *18*, 5831.
- [99] Guan, C.; Pan, Y.; Ang, E. P. L.; Hu, J.; Yao, C.; Huang, M. H.; Li, H.; Lai, Z.; Huang, K. W. *Green Chem.* **2018**, *20*, 4201.
- [100] Kothandaraman, J.; Goeppert, A.; Czaun, M.; Olah, G. A.; Surya Prakash, G. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 778.
- [101] (a) Boddien, A.; Gärtner, F.; Federsel, C.; Sponholz, P.; Mellmann, D.; Jackstell, R.; Junge, H.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 6411.
(b) Langer, R.; Diskin-Posner, Y.; Leitner, G.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 9948.
(c) Kothandaraman, J.; Czaun, M.; Goeppert, A.; Haiges, R.; Jones, J. P.; May, R. B.; Surya Prakash, G. K.; Olah, G. A. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 1442.
(d) Dai, Z.; Luo, Q.; Cong, H.; Zhang, J.; Peng, T. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 3055.
(e) Bertini, F.; Mellone, I.; Ienco, A.; Peruzzini, M.; Gonsalvi, L. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1254.
- [102] Kar, S.; Goeppert, A.; Galvan, V.; Chowdhury, R.; Olah, J.; Surya Prakash, G. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16873.
- [103] Li, Y. N.; Liu, X. F.; He, L. N. *J. CO₂ Util.* **2019**, *29*, 74.
- [104] Han, Z. B.; Rong, L.; Wu, J.; Zhang, L.; Wang, Z.; Ding, K. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 13041.
- [105] (a) The omega process (the only advanced mono EG process) is a process in which ethylene oxide is reacted with CO₂ to first afford ethylene carbonate, followed by catalytic hydrolysis of the carbonate to selectively produce mono EG, which is an important component of automotive antifreeze and a key precursor to polyester, with global demands of over 25 million metric tons in 2010. The prices of ethylene epoxide, CO₂, and EG are 1600, 50, and 1300 US\$/metric ton, respectively.
(b) Ma, J.; Sun, N.; Zhang, X.; Zhao, N.; Mao, F.; Wei, W.; Sun, Y. *Catal. Today* **2009**, *148*, 221.
- [106] Balaraman, E.; Gunanathan, C.; Zhang, J.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 609.
- [107] Kar, S.; Goeppert, A.; Kothandaraman, J.; Prakash, G. K. S. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6347.
- [108] Schneidewind, J.; Adam, R.; Baumann, W.; Jackstell, R.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 1890.

(Lu, Y.)