

利用硅氢加成反应催化转化二氧化碳研究进展

宋姿洁 刘俊 白赢* 厉嘉云 彭家建*

(杭州师范大学材料与化学化工学院 有机硅化学及材料技术教育部重点实验室
浙江省有机硅材料技术重点实验室 杭州 311121)

摘要 减少 CO₂ 的排放和转化利用空气中的 CO₂ 一直以来都是科研工作者研究的一个热点. CO₂ 具有无毒、丰富及易得的特点, 是合成有机化合物的理想原料. 近年来, 硅氢化还原反应已经发展成为一种有效转化 CO₂ 的方法, 可以在较温和的反应条件下将 CO₂ 还原转化为甲酸盐、甲醛、甲醇和甲烷等具有利用价值的化学产品, 大大促进了 CO₂ 的转化和利用. 总结了用于催化 CO₂ 硅氢化还原反应催化体系的设计、合成与催化性能研究进展, 讨论了 CO₂ 硅氢化还原的反应机理, 分析了各种催化剂体系的优势和缺点, 并对该领域未来的研究方向进行了展望.

关键词 催化; 二氧化碳; 硅氢化还原

Progress in Catalysis Transformation of Carbon Dioxide through Hydrosilylation

Song, Zijie Liu, Jun Bai, Ying* Li, Jiayun Peng, Jiajian*

(Key Laboratory of Organosilicon Material Technology of Zhejiang Province, Key Laboratory of Organosilicon Chemistry and Material Technology, Ministry of Education, College of Material Chemistry and Chemical Engineering, Hangzhou Normal University, Hangzhou 311121)

Abstract Reducing carbon dioxide emission and converting carbon dioxide from the air have always been a hot topic for researchers. Carbon dioxide is an ideal raw material for synthesizing organic compounds because of its good physical properties such as non-toxicity, abundance and easy availability. In recent years, hydrosilylation reaction has become an effective method to convert carbon dioxide into formate, formaldehyde, methanol, methane and other valuable chemical products under moderate conditions, which greatly promotes the conversion and utilization of carbon dioxide. The research progress on the design, synthesis and catalytic performance of catalytic systems used to catalyze the hydrosilylation for reduction of carbon dioxide is summarized and discussed. The reaction mechanism of hydrosilylation reduction of carbon dioxide is discussed, and the advantages and disadvantages of various catalyst systems are also analyzed. At last, the future research directions in this field are prospected.

Keywords catalysis; carbon dioxide; hydrosilylation

CO₂ 是一种无毒、不可燃且廉价的气体, 其本身可以用作超临界溶剂、制冷剂和防腐剂, 也可作为碳源通过化学反应转化成为一系列有价值的化学产品^[1]. 从工业角度而言, 使用 CO₂ 作为碳源合成有用的化学品显得尤其重要^[2-3]. 加氢、硼氢化和硅氢化等反应均可作为 CO₂ 转化成有价值的化学品提供有效途径, 进一步实现碳经济循环^[4-5]. 由于 CO₂ 热力学性质的原因, 若以氢气作为原料进行简单的加氢反应, 需要高温高压条件下进行, 反应过程存在较大的安全隐患; 而含氢硅试剂, 例如氢

硅烷、氢硅氧烷和含氢聚硅氧烷等, 毒性低, 在空气和湿气中相对稳定, 在合适催化剂作用和温和条件下即可与 CO₂ 反应, 因此氢硅烷试剂成为了 CO₂ 的理想还原剂^[6-8]. 催化氢硅烷与 CO₂ 发生还原反应的过程就是使较弱的 Si—H 键断裂和较强的 Si—O 键形成. CO₂ 与氢硅烷在不同条件下反应可生成不同产物, 如硅烷基甲酸酯(HCOOSiR₃)、双(硅烷基)缩醛[H₂C(OSiR₃)₂]、甲氧基硅烷(R₃SiOCH₃)和甲烷(CH₄) (Scheme 1)^[1]. CO₂ 还原得到的产物甲酸可继续在氢硅烷作用下与胺进行甲酰化

* Corresponding authors. E-mail: yingbai@hznu.edu.cn; jjpeng@hznu.edu.cn

Received October 22, 2022; revised November 25, 2022; published online January 5, 2023.

Project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (No. LY18B020012).

浙江省自然科学基金(No. LY18B020012)资助项目.

反应^[9]. 不仅如此, CO_2 也可与羧酸衍生物进行催化还原 *N*-烷基化反应^[10], 还可与 *N*-或 *C*-亲核试剂进行还原烷基化反应得到相应的甲基胺和(异)芳烃^[11]等.

尽管硅氢加成反应在热力学上是有利的, 但还是需要催化剂来大幅降低或克服动力学能垒, 以此加快反应速率. 已报道的具有一定催化活性的催化剂有金属催化剂和非金属催化剂. 20 世纪 80 年代报道了第一例过渡金属钌催化 CO_2 发生硅氢加成还原反应^[12-13], $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 硅氢加成反应是通过 Chalk-Harrod 机理循环进行的. 1996 年, Parks 和 Piers^[14]通过 $\text{Si}-\text{H}$ 键亲电活化反应研究了 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 催化羰基硅氢加成反应, 此反应步骤已成为许多催化 CO_2 硅氢加成还原反应中的重要参照. 近年来, 该研究领域的研究重点已从钌催化剂扩展到主族元素, 甚至更复杂的串联型催化反应体系. 我们将在本文重点介绍和讨论用于催化 CO_2 硅氢加成还原反应催化体系的设计、合成及其催化性能研究进展.

1 贵金属配合物催化 CO_2 硅氢化还原反应

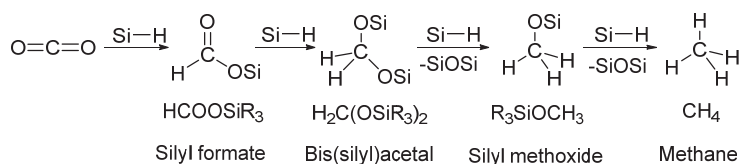
1.1 铱配合物催化 CO_2 硅氢化还原反应

已有许多文献对金属铱催化 CO_2 硅氢化还原反应进行了报道. 1989 年, Eisenschmid 和 Eisenberg^[15]首次报道了用铱催化 CO_2 硅氢化还原反应, 以 $[\text{Ir}(\text{CN})(\text{CO})-(\text{dppe})]$ [$\text{dppe}=1,2$ -双(二苯基膦基)乙烷]为催化剂前体在室温条件下进行反应. 2012 年, Brookhart 等^[16]开发了一种结构简单的阳离子铱催化体系, 该催化反应体系能够通过 $\text{Si}-\text{H}$ 键的亲电活化作用促进 CO_2 硅氢化还原生成甲烷, 还发现所用硅烷的结构不同, 在阳离子配合物 $(\text{POCOP})\text{Ir}(\text{H})(\text{HSiR}_3)$ 催化作用下能够将 CO_2 催化还原为不同的产物. 催化缩醛的还原分解高度依赖于硅烷的空间结构体积, 若使用空间体积较大的 Ph_3SiH , 则更多地生成中间产物双(甲硅烷基)缩醛; 相比之下, 空间体

积较小的 Me_2PhSiH 作为氢源, CO_2 可被完全还原生成 CH_4 ($\text{TOF}=115 \text{ h}^{-1}$, TOF 为转化频率), 没有检测到中间产物双(甲硅烷基)缩醛和甲硅烷基甲基醚, 转化数 (TON)能达到 8200 以上, 由此可见该催化体系稳定, 能长时间保持较高的催化效能, 铱硅烷络合物的强亲电性是由 R_3Si^+ 转移到 CO_2 中生成硅氧基碳离子而引起的, 这也是该催化过程能顺利进行的关键所在. 相比而言, 将 CO_2 选择性地还原为缩醛和甲醇等中间氧化态产物具有较大的挑战性.

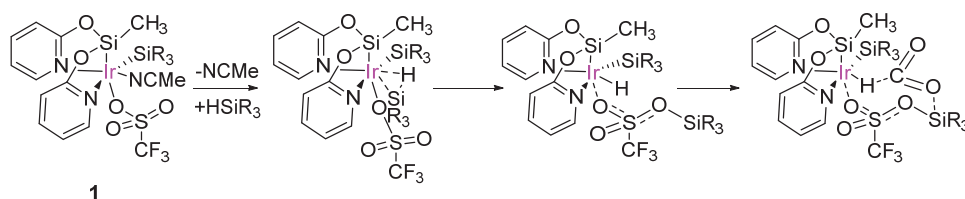
2012 年, Lalrempuia 等^[17]合成了一种新的双(吡啶-2-酰氧基)甲基硅基(NSiN)铱催化剂, 其几何结构有利于表面配位, 能够有效地催化 CO_2 与氢硅烷反应. 用 1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷(HMTS)作为还原剂, 在温和条件下, $[\text{Ir}(\text{SiMeR}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{NSiN})(\text{CH}_3\text{CN})]$ (**1**)可以催化 CO_2 高选择性地生成甲硅烷基甲酸酯. 反应机理为: 硅烷 $\eta^2-(\text{Si}-\text{H})$ 配位取代乙腈配体, 随后从 $\text{Ir}-\eta^2-(\text{Si}-\text{H})$ 转移至三氟甲磺酸配体的硅烷基, 同时形成铱氢化键, 最后甲硅烷基和氢化物配体转移到 CO_2 中, 且 CO_2 无需与 Ir 中心络合(Scheme 2). 该反应能够在无溶剂、温和条件下进行, 催化 CO_2 选择性地还原为甲硅烷基甲酸酯. $\text{HMTS}/[\text{Ir}(\text{H})(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{NSiN})(\text{coe})]$ ($\text{coe}=\text{环辛烯}$)的动力学实验和动力学模型计算得出该过程的活化能为 $73.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[18]. 采用相同的催化剂 **1** (1.0 mol%)和 0.8 MPa 的 CO_2 , 用 $\text{HSiMe}(\text{OSiMe}_3)_2$ 对 CO_2 进行硅氢化还原, $\text{TOF}_{1/2}$ 可达到 138 h^{-1} , 甲酸硅酯收率为 89.7%, 体系中 CO_2 压力和温度对该反应有较大的影响^[19].

Julián 等^[20-21]研究了不同配体和改性 NSiN 配位络合 Ir 化合物催化 CO_2 与不同硅烷 $[\text{PhHSiMe}_2, \text{HSiMePh}_2, \text{HSiEt}_3 \text{ 和 } \text{HSi}(\text{OSiMe}_3)_3]$ 硅氢化还原反应活性. 氢硅烷的空间位阻和电子结构均会影响 $\text{Si}-\text{H}$ 键的反应性能,



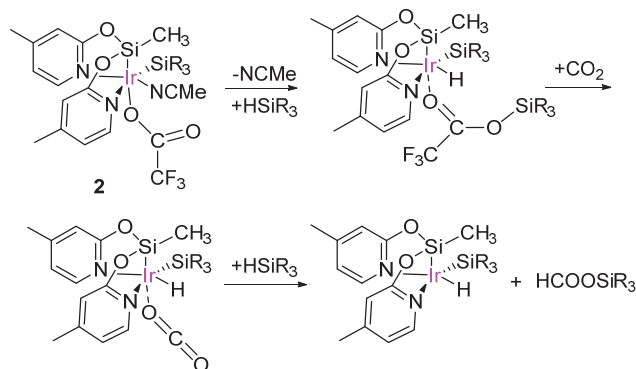
图式 1 CO_2 硅氢化还原合成甲硅烷基甲酸酯、双(甲硅烷基)缩醛、甲氧基硅烷和甲烷途径^[1]

Scheme 1 Hydrosilylation of carbon dioxide for methylsilyl formate, bis(methylsilyl)acetal, methoxysilane and methane^[1]



图式 2 Ir-NSN 催化剂 **1** 催化 CO_2 硅氢化还原反应^[17]
Scheme 2 Hydrosilylation of CO_2 catalyzed by Ir-NSiN **1**^[17]

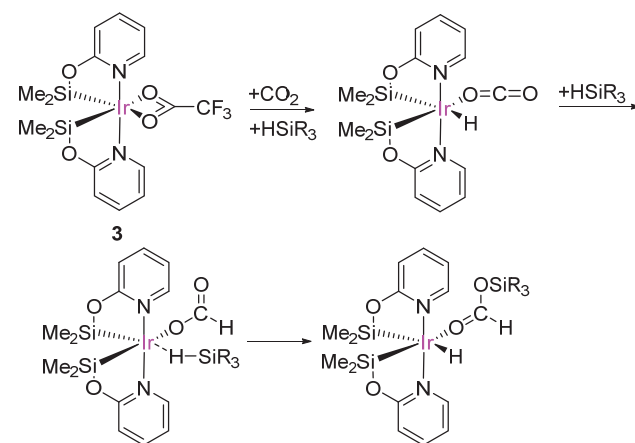
可以选择性地生成相应的甲硅烷基甲酸酯, 遵循官能基团越大, 给电子能力越强, 硅烷反应活性越高的规律. 以 $[\text{Ir}(\text{H})(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{NSiN}^*)(\text{MeCN})]$ (**2**) [$\text{NSiN}^* = \text{双}(4\text{-甲基吡啶-2-氧基})\text{甲硅烷基}$] 为催化剂 (1.0 mol%), $\text{HSiMe}(\text{OSiMe}_3)_2$ 为还原剂, 甲硅烷基甲酸酯收率为 98.9%, $\text{TOF} = 100 \text{ h}^{-1}$ [20]. 与三氟甲磺酸酯类相比, Ir-NSiN^* 三氟乙酸体系对 CO_2 硅氢化还原具有更高的催化活性和选择性. 当温度高于 328 K 时, 三氟乙酸盐配体会分解为相应的甲硅烷基醚 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSiR}_3$, 催化活性降低 [21]. 通过研究对比 Ir-NSiN 配合物 **1** 和 **2** 催化 CO_2 与硅氢化还原反应 (Schemes 2, 3), 可以得知配体的结构和性质及反应参数 (温度和 CO_2 压力) 将对 Ir-NSiN 型催化剂的活性和选择性产生重大影响.



图式 3 Ir-NSiN 催化剂 **2** 催化 CO_2 硅氢化还原反应 [20]
Scheme 3 Hydrosilylation of CO_2 catalyzed by Ir-NSiN **2** [20]

2019 年, Fernández-Alvarez 课题组 [22] 设计合成了 $[\text{Ir}(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{K}^2\text{-NSi})_2]$ (**3**) [$\text{NSi} = (4\text{-甲基吡啶-2-氧基})\text{二甲基甲硅烷基}$] 配位化合物, 可作为温和条件下催化 $\text{HSiMe}(\text{OSiMe}_3)_2$ 还原 CO_2 的有效催化剂, 在不同压力下能够将 CO_2 还原为甲硅烷基甲酸酯或甲氧基硅烷. 根

据核磁共振光谱实验数据和理论计算, 发现其反应机制为: 催化剂前体 **3** 通过三氟乙酸盐配体与 HSiR_3 反应生成氢化铱, 随后插入 CO_2 , 并与 HSiR_3 反应生成 IrH 中间体 (Scheme 4). 受 CO_2 压力的影响, 配位络合的甲酸硅酯在后续反应中可被进入体系内的 CO_2 分子取代或进一步还原为甲硅烷基甲酸酯.

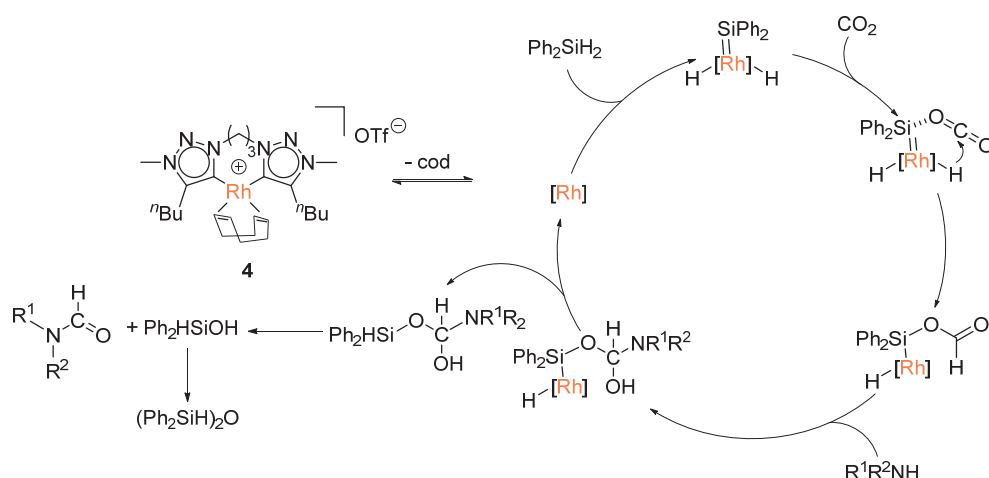


图式 4 铱配合物催化 CO_2 硅氢化还原反应 [22]
Scheme 4 Hydrosilylation of CO_2 catalyzed by iridium complex [22]

以上大多数的 Ir 化合物在氢硅烷还原 CO_2 反应过程中表现出良好的催化活性, 通过改变反应条件可以生成不同的 C1 化合物, 同时还表现出对空气和水分的稳定性, 具有一定的应用前景.

1.2 铑配合物催化 CO_2 硅氢化还原反应

铑配合物在催化 CO_2 硅氢化还原反应中也表现出良好的催化性能. Nguyen 等 [23] 合成的一系列螯合型双 (氮杂环卡宾) 铑配合物 **4** 可以催化 Ph_2SiH_2 还原 CO_2 与胺的甲酰化反应 (Scheme 5). 反应在室温、高压条件下进行, 0.1 mol% 带有三亚甲基双 (tzNHC) 衍生的铑催化

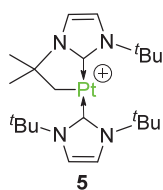


图式 5 铑配合物 **4** 催化 CO_2 甲酰化反应机理 [23]
Scheme 5 Mechanism of CO_2 formylation catalyzed by rhodium complex **4** [23]

剂(tz=1,2,3-三唑-5-亚基)催化胺与 CO_2 和 Ph_2SiH_2 甲酰化反应, 能够得到较高的甲酰化产率. 该催化体系的底物适应范围较为广泛, 且官能团的耐受性较好.

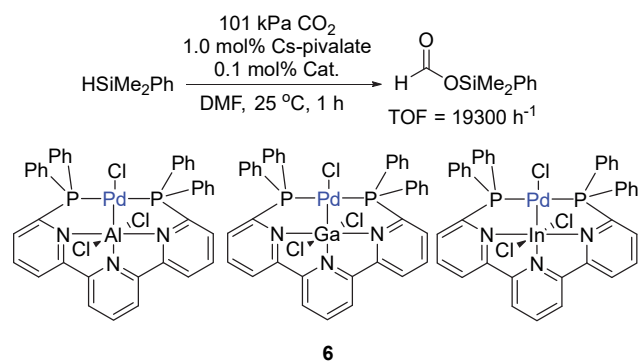
1.3 铂配合物催化 CO_2 硅氢化还原反应

Conejero 等^[24]报道了具有强亲电性的铂配合物 **5** 的合成及其在催化 CO_2 还原为甲硅烷基甲酸酯反应中的应用. 在 505 kPa CO_2 压力条件下, 室温即可催化 $n\text{BuSiH}_3$ 与 CO_2 反应, 15 min 硅烷几乎完全转化生成甲硅烷基甲酸酯 $n\text{BuSiH}_2(\text{OCOH})$, TOF 为 714 h^{-1} . 该体系与 Brookhart 等^[16]报道的 Ir 催化体系具有类似的催化性能. 区别在于铂催化体系是将 CO_2 选择性还原为甲硅烷基甲酸酯, 而不是完全转化为 CH_4 , 就该反应而言, Ir 催化剂的催化还原活性强于 Pt 催化剂.



1.4 钯配合物催化 CO_2 硅氢化还原反应

2017 年, Takaya 和 Iwasawa^[25]以 6,6"-二(膦基)三联吡啶作为载体, 高效合成了一系列含十三族金属配体 (Al, Ga, In) 的钯配合物, 并用钯配合物 **6** 催化 CO_2 硅氢化还原反应, 是一种非常有效的催化体系. 配合物中的铝原子具有独特的电子层结构和电子特性, 使该配合物具有较好的催化性能, 表现出最高的催化活性 (TOF = 19300 h^{-1} ; Scheme 6).

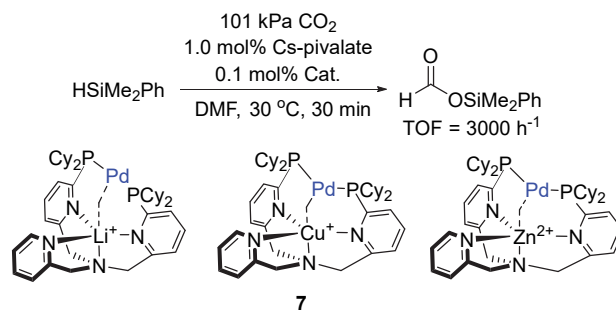


图式 6 钯配合物 **6** 催化 CO_2 硅氢化还原反应^[25]

Scheme 6 Hydrosilylation of CO_2 catalyzed by Pd complex **6**^[25]

双(二环己基膦基)三吡啶胺与 Li、Cu 或 Zn 结合, 作为金属配体的零价钯配合物 **7** 可以有效地催化 CO_2 硅氢化还原反应^[26]. 其中含金属 Zn 的钯配合物在反应中表现出较高活性, 可将 CO_2 还原为甲硅烷基甲酸酯, 产率达到 68%, TOF_{1/2} 值为 3000 h^{-1} (Scheme 7). 结合配合物结构与反应活性可知, 该配合物的催化性

能与金属的 s 轨道密切相关.



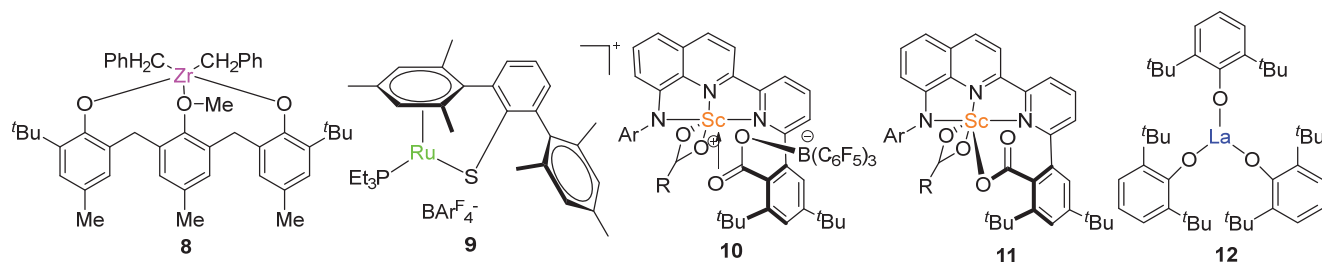
图式 7 Pd 配合物 **7** 催化 CO_2 硅氢化还原反应^[26]

Scheme 7 Hydrosilylation of CO_2 catalyzed by Pd complex **7**^[26]

2021 年, Ding 课题组^[27]合成的 Pd@POPs 配合物具有较高的比表面积, 多孔有机聚合物(POP)载体中 P 原子与钯之间能够形成强配位键, 使钯活性位点分布均匀, 还可以固定钯活性位, 大大提高了胺和 CO_2 的 N-甲酰化反应性能.

2006 年, Matsuo 和 Kawaguchi^[28]报道了钯配合物 **8** 和三(五氟苯基)硼烷($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)催化 CO_2 与双(硅基)缩醛转化为甲烷(CH_4)和硅氧烷. 选择不同的氢硅烷可使双(硅基)缩醛的选择性发生改变. Oestreich 课题组^[29]证明了 Ru-S 配合物 **9** 具有较高的化学选择性, 在 CO_2 硅氢化反应中具有良好的反应活性, 用多种不同的硅烷氢化反应均可得到双(硅基)缩醛. Parvez 等^[30]合成了一种稳定的钪基催化剂 **10**, 可催化三乙基硅烷与 CO_2 选择性硅氢化反应生成 $\text{Et}_3\text{SiOCH}_2\text{OSiEt}_3$. 反应体系中游离的 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 与催化剂前体 **11** 间的良好相互作用促使 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 快速催化 Si—H 键裂解, 从而避免了产物过多还原为甲烷. He 课题组^[31]也发现了一种高效、环保的钨酸钾催化剂, 用于 CO_2 与胺和苯硅烷的甲酰化反应. 通过改变压力可实现 CO_2 选择性还原, 进一步形成 C—N 键, 实现甲酰胺和甲胺的选择性合成. 2021 年, Xu 等^[32]发现在室温条件下, 使用芳氧基钨(**12**)与 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 可高效地催化 CO_2 的氢化硅烷化还原反应. 通过改变硅烷试剂可控制硅氢化反应的选择性, 并且可以直接得到双(甲硅烷基)缩醛, 而不会过度还原.

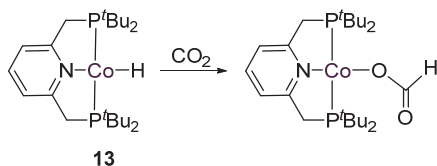
由上述可知, 贵金属和稀有金属催化剂具有很好的催化活性, 主要取决于其未填满的 d 电子轨道, 表面易吸附反应物, 利于形成中间活性化合物. 同时还具有稳定性好、耐高温、耐腐蚀及抗氧化等优良特性, 可广泛应用于化学制药、氧化、还原和合成等反应中. 虽然贵金属催化剂具有诸多优点, 但在实际应用过程中受使用条件和其化学性质的影响, 也存在如成本高及使用不当情况下催化剂易失活等缺点.



2 非贵金属配合物催化 CO₂ 硅氢化还原反应

2.1 钴配合物催化 CO₂ 硅氢化还原反应

由 PNP 钳形支架构建的钴配合物可以选择性地将 CO₂ 硅氢化还原为甲硅烷基甲酸酯^[33]. Scheuermann 等^[33]发现氢化物(^tBuPNP)CoH (**13**) [^tBuPNP=2,6-双(二叔丁基膦酰基甲基)吡啶]可以同时进行 CO₂ 插入和 PhSiH₃ 的氧化加成反应(Scheme 8). 以 PhSiH₃ 或 Ph₂SiH₂ 为还原剂, [(^tBuPNP)Co(CH₂SiMe₃)]为预催化剂, 可以将 CO₂ 选择性还原为甲硅烷基甲酸酯, 产率高于 99%. 2020 年, Cramer 等^[34]也报道了一种 PNP 钳形三嗪配体的钴基配合物催化剂, 在无溶剂条件下可催化二苯基硅烷与 CO₂ 反应得到 96% 的甲酸盐. 以二甲基亚砜(DMSO)作溶剂, 催化苯基硅烷与 CO₂ 反应可生成 99% 的甲醇; 而无溶剂条件下催化苯基硅烷与 CO₂ 反应, 甲醛选择性可达到 71%. 由此可见, 通过改变反应条件, 可催化 CO₂ 的还原反应, 选择性地生成甲酸(HCOOH)、甲醛(HCOH)或甲醇(CH₃OH), 相同底物原料时催化反应的定向选择性尤为重要. Leitner 课题组^[35]利用钴(II)三嗪配合物同样可将 CO₂ 选择性硅氢化得到甲酸、甲醛或甲醇等产物. 2022 年, McGrier 等^[36]制备了一种苯并双噻唑连接的(BBT)Co(II)卟啉基多孔有机聚合物(Co-BBT-POP), 该聚合物可催化 CO₂ 硅氢化还原为甲酸和甲醇.



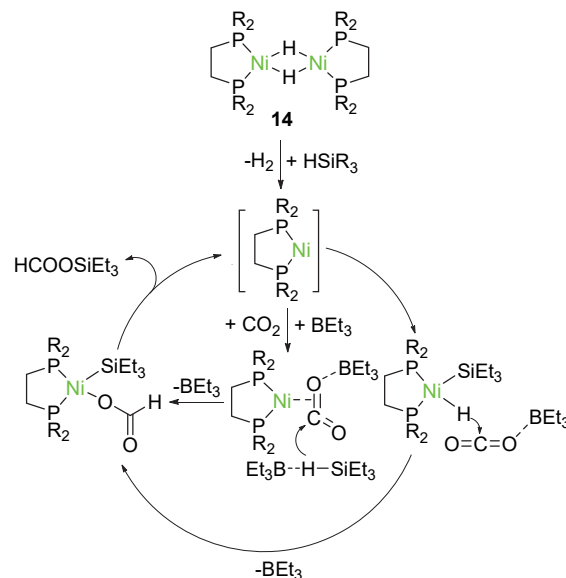
图式 8 CO₂ 插入催化剂 **13** 的 Co—H 键示意图^[33]

Scheme 8 Insertion of CO₂ into the Co—H bond of complex **13**^[33]

2.2 镍配合物催化 CO₂ 硅氢化还原反应

2013 年, 首例镍配合物催化 CO₂ 与含氢硅烷的硅氢化还原反应被报道, García 等^[37]发现[{(dppe)Ni(μ-H)}₂] (**14**)的催化性能较差, 但加入催化剂量 10 mol% 的 Et₃B 能显著提高催化效率, 353 K 条件下反应 1 h, 可生成 88% 的 HCOOSiEt₃. 根据 Si—H 和 C=O 键的极化规则,

作者提出了 CO₂ 活化的两种可能机制, 分别由催化剂对硅烷和 CO₂ 活化初始活化后再进行后续反应(Scheme 9).

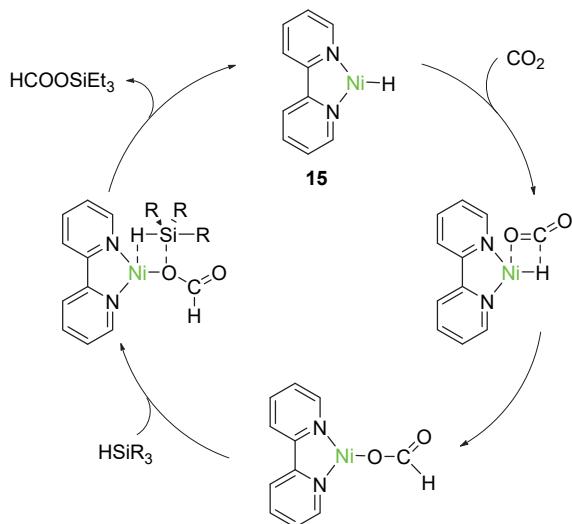


图式 9 配合物 **14** 催化 CO₂ 硅氢化还原反应机理^[37]

Scheme 9 Mechanism for hydrosilylation of CO₂ catalyzed by complex **14**^[37]

Singh 等^[38]将新型联吡啶络合物 **15** 用于催化 CO₂ 与氢硅烷反应, 再通过氢硅烷的醇解或水解生成双氢分子. 通过计算模拟得出联吡啶镍络合物与 HSi(OEt)₃ 进行的 CO₂ 硅氢化还原反应的活化能为 19.5 kJ·mol⁻¹, 该结果表明该反应较为可行(Scheme 10). 2016 年 Ríos 等^[39]发展了一种由双(膦基)硼氢化镍络合物和 B(C₆F₅)₃ 组成的催化体系, 可高效地通过含氢硅烷将 CO₂ 高选择性地还原为双(甲硅烷基)缩醛衍生物, TOF 最高值为 56 h⁻¹(基于硅烷的物质的量).

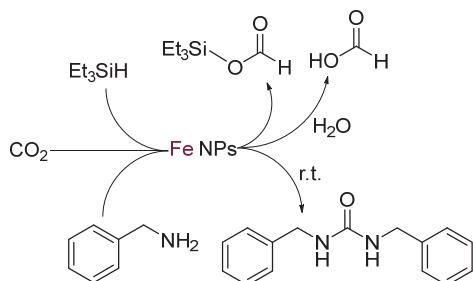
Li 等^[40]报道了脱芳构化 PN³P*-镍氢钳形络合物催化 CO₂ 选择性还原为甲醇的催化体系. 该体系能够催化二苯基硅烷在 333 K 条件下选择性还原 CO₂, 后水解得到 98% 的甲醇, TON 值高达 4900, 催化剂氢化镍用量仅为 0.02 mol%, 但在 398 K 温度下却没有观察到 Ni—H 与 CO₂ 发生反应, 推测 CO₂ 活化可能存在配体的亚胺氮原子对 CO₂ 的亲核攻击步骤, 因为反应过程中, CO₂ 进入 Ni—H 键并生成 CH₄ 的可能性不大.

图式 10 配合物 15 催化 CO₂ 硅氢化还原反应机理^[38]

Scheme 10 Mechanism for hydrosilylation CO₂ catalyzed by complex 15^[38]

2.3 铁配合物催化 CO₂ 硅氢化还原反应

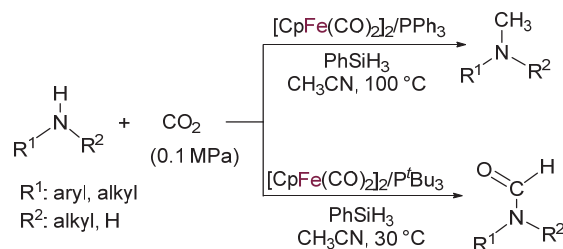
铁配合物作为催化硅氢化还原反应的金属催化剂具有较大的潜力。Sortais 和 Darcel 等^[41]以氮杂环卡宾铁络合物作为催化剂,二乙基硅烷或二苯基硅烷作为还原剂,将酯类化合物选择性地还原为醛。2014 年, Frogneux 等^[42]报道了第一例能够使用含氢硅烷还原 CO₂ 的铁膦配合物催化剂,膦配体负载的铁(II)盐可在温和条件下将 CO₂ 转化为甲酰胺和甲胺衍生物。该反应具有较好的选择性,且对酮和酯都具有较好的适应性。值得注意的是,该催化体系能在 373 K 条件下催化苯胺衍生物进行甲基化反应。Jurado-Vázquez 和 García^[43]于 2018 年报道了以四丁基氟化铵为活化剂, [Fe₃(CO)₁₂] 为催化剂在相对温和的反应条件下催化 Et₃SiH 与 CO₂ 还原生成甲硅烷基甲酸酯;在水中进行的 CO₂ 硅氢化还原反应时,其还原产物为甲酸。PhSiH₃ 参与反应时,该铁配合物可催化苄胺与 CO₂ 反应,在室温下快速形成 1,3-双(苄基)脲,催化反应机理循环过程如 Scheme 11 所示。

图式 11 铁配合物催化 CO₂ 硅氢化还原反应^[43]

Scheme 11 Iron complex catalyzed hydrosilylation of CO₂^[43]

Dyson 课题组^[44]使用 CO₂ (1 MPa) 作为甲酰化试剂,富含铁的天然矿物 Gibeon meteorite 作为催化剂,苯硅

烷作为还原剂,在干燥的 *N,N'*-二甲基甲酰胺(DMF)中成功地将特定的胺转化为相应的甲酰化或甲基化产物。该催化剂稳定可回收,重复使用多次活性没有明显降低。2019 年, Xia 课题组^[45]研究了 Fe 催化胺选择性发生 *N*-甲基化和 *N*-甲酰化反应,在温和条件下以 CO₂ 作为可持续的 C1 源合成甲胺和甲酰胺。用 [CpFe(CO)₂]₂ 为催化剂,三丁基膦为配体, PhSiH₃ 为还原剂,较低温度下实现了胺的 *N*-甲酰化反应(Scheme 12)。通过改变反应温度、还原剂用量及配体结构,以三苯基膦为配体,实现了胺的 *N*-甲基化反应(Scheme 12)。从文献反应可以看出该催化体系使用市售的铁催化剂和单膦配体,具有高效率和良好的底物适应范围,也具有一定的实用价值。2021 年,该课题组^[46]以 PhSiH₃ 为还原剂, P(*n*-Bu)₃ 为配体, [CpFe(CO)₂]₂ 为催化剂,催化 CO₂ 选择性还原功能化,成功实现了异芳基乙胺与 CO₂ 的环化反应。

图式 12 Fe 催化的胺与 CO₂ 选择性 *N*-甲基化和 *N*-甲酰化反应^[45]

Scheme 12 Fe catalyzed selective *N*-methylation and *N*-formylation of amines with CO₂^[45]

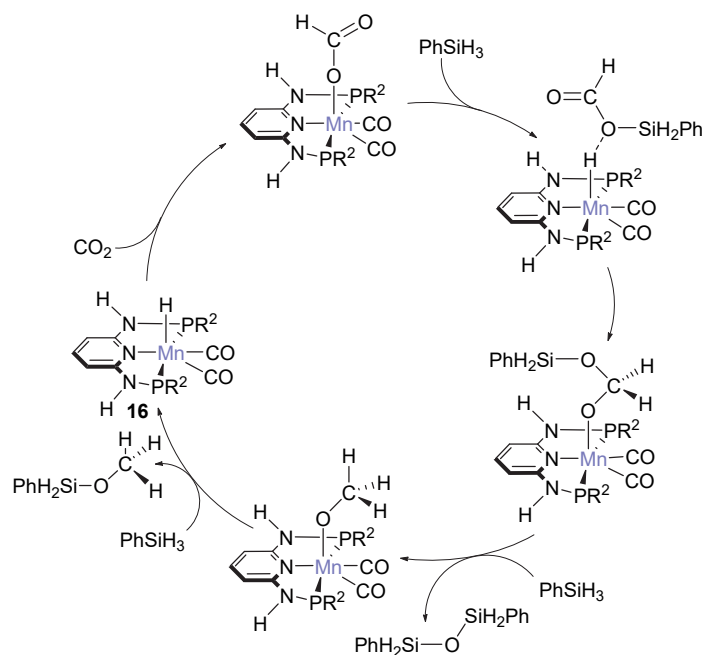
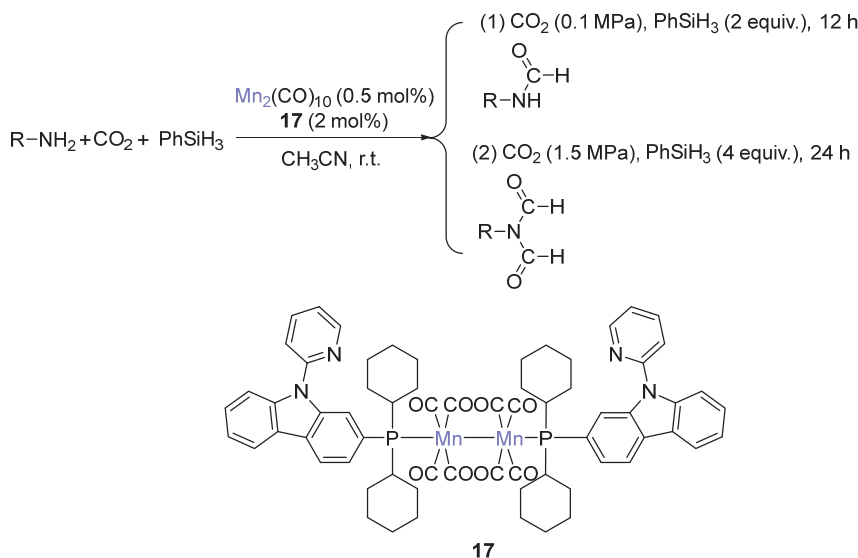
2.4 锰配合物催化 CO₂ 硅氢化还原反应

近年来,锰配合物用于催化硅氢加成反应的报道日益增多。2019 年, Bertini 等^[47]首次报道了锰配合物 16 催化含氢硅烷还原 CO₂ 的方法,该催化剂可在温和条件下 (353 K 和 0.1 MPa CO₂ 压力) 将 CO₂ 转化为甲硅烷基甲酸盐和甲硅烷基甲醇盐(Scheme 13)。硅烷和 CO₂ 过量时均可获得目标产物,且室温下能快速生成甲硅烷基甲酸酯,延长反应时间则生成甲氧基硅烷;升高反应温度则可完全生成甲氧基硅烷。反应过程中锰氢化物 16 首先攻击 CO₂ 的碳原子形成金属配位的甲酸配体,甲酸盐与氢硅烷再进行硅氢化还原反应,得到的产物脱离催化剂,恢复起始状态的锰配合物进入下一催化循环。

2-(二环己基膦基)-9-(吡啶-2-基)-9*H*-咔唑锰络合物 17 作为 CO₂ 还原酰胺的催化剂,可以选择性地催化伯芳胺与 CO₂ 和 PhSiH₃ 的双 *N*-酰化和单 *N*-酰化反应(Scheme 14)^[48]。

2.5 锌配合物催化 CO₂ 硅氢化还原反应

Deshmukh 和 Sakaki^[49]通过计算发现,氢化锌络合

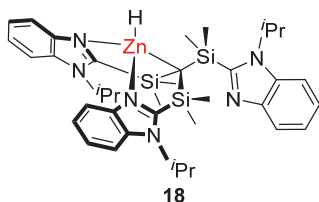
图式 13 配合物 **16** 催化 CO₂ 硅氢化还原反应机理^[47]Scheme 13 Mechanism for hydrosilylation of CO₂ catalyzed by complex **16**^[47]图式 14 锰基配合物催化胺与 PhSiH₃ 还原 CO₂ 为甲酰胺^[48]Scheme 14 Mn-based complex catalytic reduction of CO₂ to formamides using amines and PhSiH₃^[48]

物催化 CO₂ 硅氢化还原反应时, CO₂ 的 C=O 双键插入 Zn—H 键过程中, 其吉布斯活化能为 52.5 kJ·mol⁻¹, 生成 η¹ 配位的甲酸锌中间体, 而中间体能以很小的活化能异构化为更稳定的 η² 配位的甲酸盐络合物. 最后, 甲酸盐络合物与 HSi(OEt)₃ 发生复分解反应, 催化反应结束, 回收催化剂进入下一循环.

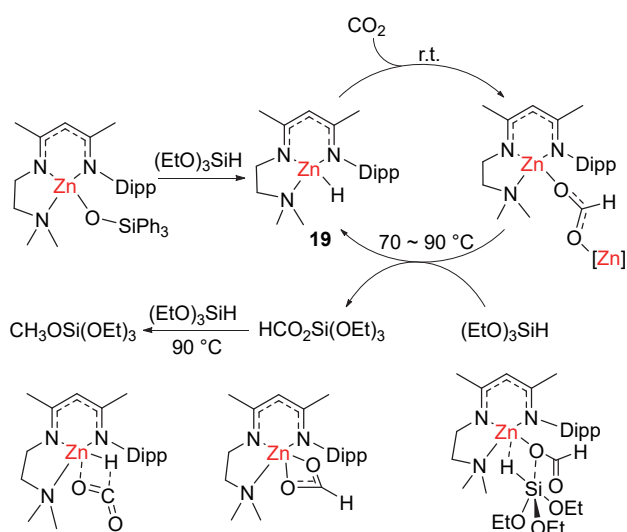
以三[(1-异丙基苯并咪唑-2-基)二甲基硅]甲基配体为特征的末端氢化锌络合物 **18** 可与 CO₂ 反应生成甲酸锌. Rauch 和 Parkin^[50]将络合物 **18** 与 B(C₆F₅)₃ 结合, 催化 HSiR₃ 与 CO₂ 硅氢化还原反应, 选择性地得到双(甲硅

烷基)缩醛和 CH₄. 同年, Luo 课题组^[51]研究了以酞菁锌 (ZnPc) 作为类酶催化剂, 并以 DMF 为助催化剂, 组成的类酶协同催化体系可在温和条件下催化胺、CO₂ 和氢硅烷, 高选择性地生成甲酰胺衍生物. 在该反应过程中, ZnPc/DMF 之间的协同催化作用能够促进氢化物从氢硅烷转移到 CO₂ 分子, 进而有利于促进 CO₂ 分子的高效活化.

Feng 等^[52]报道了一系列中性氢化锌催化剂, β-二酮亚胺基配体和侧基胺供体支撑的硅氧基锌配合物 **19** 对 CO₂ 选择性还原具有很高的催化活性, 在无溶剂条件下



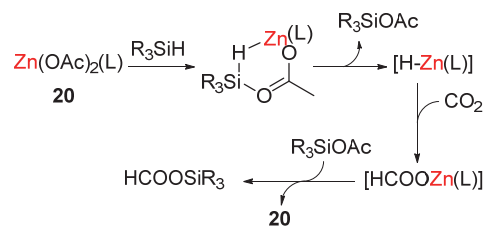
可将 CO_2 还原为甲硅烷基甲酸酯, TOF 为 $31 \sim 102 \text{ h}^{-1}$. 此外, 该锌催化体系还能有效地催化甲硅烷基甲酸酯进一步定量还原为甲氧基硅烷. 根据相关的化学计量反应、动力学研究和密度泛函理论, 提出了一种机理, 包括催化剂的形成、 CO_2 插入 $\text{Si}-\text{H}$ 键、甲酸盐异构化或重组以及催化剂再生(Scheme 15).



图式 15 配合物 19 催化 CO_2 硅氢化还原反应可能中间产物^[52]
Scheme 15 Possible intermediates in hydrosilylation of CO_2 catalyzed by complex 19^[52]

研究表明, 配体两侧的配位基团对提高氢化锌的稳定性至关重要, 合适的基团可降低氢化锌的分解速度^[52]. 2019 年 Zhang 等^[53]报道了锌催化 CO_2 到甲硅烷基甲酸酯、双(甲硅烷基)缩醛、甲氧基硅烷以及最终甲烷的氢化硅烷化. 在几种锌盐中, 与配体 1,10-菲咯啉(L)络合形成的 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 配合物 20 具有最好催化效果, 使用该锌配合物催化合成甲硅烷基甲酸酯的 TON 值可高达 815000 (Scheme 16), 并且首次观察到 CO_2 与氢硅烷在反应过程中有 CO 生成. 2022 年, Mehrkhodavandi 课题组^[54]报道了以 $\text{H}[\text{PNNO}]$ 为载体的氢化锌配合物用于催化 CO_2 硅氢化还原为甲硅烷基甲酸酯的反应.

2021 年, Lu 等^[55]利用简单的溶液法合成了固定在共价有机框架结构(COF)上的锌原子催化剂($\text{Zn}-\text{TpPa}$), 该催化剂可以催化 CO_2 和 *N*-甲基苯胺在 303 K 条件下转化为 *N*-甲基甲酰苯胺, TOF 为 17155 h^{-1} , 还可以催化许多其他胺的 *N*-甲酰化反应, 也能得到较高的产率. 该



图式 16 配合物 20 活化氢硅烷作用机理^[53]

Scheme 16 Mechanism for complex 20 activated hydrosilane^[53]

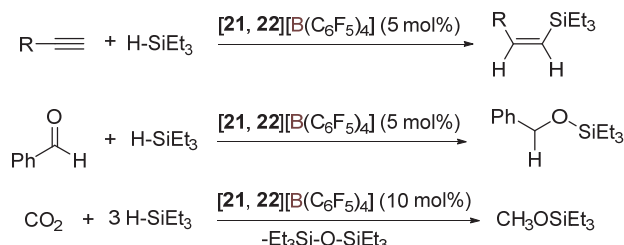
催化剂可在温和条件下催化 CO_2 和苯硅烷反应, 表现出优异的催化活性、选择性和可回收性. COF 的高比表面积保证了 Zn 的活性位点分布良好, 且对 CO_2 具有强吸附能力, 这两个特点是该催化剂具有高活性的主要原因. 同年, Ji 等^[56]合成了一种高效的氧化锌催化剂, 温和条件下用于苯基硅烷和 CO_2 对胺的 *N*-甲酰化反应. Choi 课题组^[57]将锌配合物固定在周期性介孔有机硅材料上形成 $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$, 并将其作为非均相催化剂, 以较低的 Zn 负载量就可以在 *N*-甲基苯胺的甲酰化反应中表现出较高的催化活性, 但是在 *N*-甲酰化过程中会同时生成苯基硅烷醇衍生物, 导致固体载体介孔堵塞, 从而阻碍了催化剂的重复使用. 如何防止副反应的发生, 阻止孔道堵塞将是该类型催化剂的一个重要改进方向.

2022 年, Parkin 课题组^[58]报道了氢化锌化合物 $[\text{Tptm}]\text{ZnH}$ 通过 $(\text{RO})_3\text{SiH}$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$) 将 CO_2 还原得到 $(\text{MeO})_x\text{Si}(\text{OR})_{4-x}$ 的反应. 过量的 CO_2 存在时会促进 $\text{HCO}_2\text{Si}(\text{OR})_3$ 的优先形成, 可能是因为 CO_2 插入 $[\text{Tptm}]\text{ZnH}$ 的 $\text{Zn}-\text{H}$ 键比相应的甲酸盐 $\text{HCO}_2\text{Si}(\text{OR})_3$ 插入更容易. CO_2 不存在时会很大程度上将 $\text{HCO}_2\text{Si}(\text{OR})_3$ 转化为甲醇.

2.6 铝配合物催化 CO_2 硅氢化还原反应

铝化合物常被用作还原型催化剂. 2016 年, Chen 等^[59]报道了首例混合主族路易斯酸催化剂 $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 促进 CO_2 快速插入 Et_3SiH 中形成甲硅烷基甲酸酯的反应, 但 $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 本身并不是催化 CO_2 硅氢化还原的有效催化剂, 究其原因可能是产生的 $\text{Al}-\text{O}$ 键阻碍了 CO_2 催化转化的进程. 引入 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 后, $[\text{Al}]$ 中心能够促进 CO_2 的吸附固定, 而 $[\text{B}]$ 中心则可以加速催化后续的硅氢化还原反应过程. 当 $[\text{Al}]/[\text{B}]$ 比为 1:5 时, CH_4 的产率达到 94%. 这一结果表明, $[\text{Al}]$ 和 $[\text{B}]$ 在 CO_2 还原过程中的作用不仅仅是互补的, 而且是协同进行的. 2017 年, Saleh 等^[60]报道了路易斯酸 $[\text{Et}_2\text{Al}]^+$ 催化 CO_2 的硅氢化还原反应. 以 C_6D_6 作溶剂, 在 353 K 条件下硅烷被完全消耗, 生成 CH_4 的产率为 20%~30%, 主要产物是由路易斯酸催化 C_6D_6 与中间产物发生烷基化反应生成的

$C_6D_5CH_3$. 具有路易斯酸性质的 NHC 络合的 $[(NHC)AlMe_2(PhBr)]^+$ 配合物 **21** 和 $[(NHC)GaMe_2]^+$ 配合物 **22**, 可以作为炔烃、醛与 CO_2 硅烷化还原催化剂, 并且两种阳离子配合物表现出一致的选择性(Scheme 17)^[61].



图式 17 $[B(C_6F_5)_4]$ **21**, **22** 催化炔烃、苯甲醛和 CO_2 的硅氢化还原反应^[61]

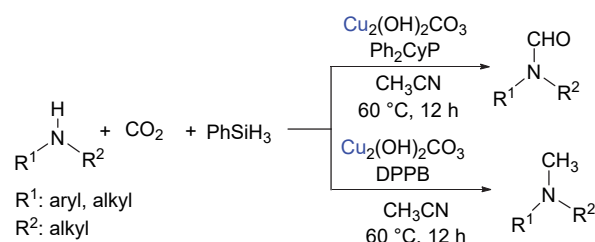
Scheme 17 Hydrosilylation of alkyne, benzaldehyde and CO_2 catalyzed by $[B(C_6F_5)_4]$ **21**, **22** complexes^[61]

2.7 铜配合物催化 CO_2 硅氢化还原反应

Motokura 等^[62]报道了 $Cu(OAc)_2 \cdot 3H_2O$ /二膦体系可以高效催化聚甲基硅氧烷(PMHS)还原 CO_2 合成甲硅烷基甲酸酯的反应, TOF 值接近 $1400 h^{-1}$. 首次提出了铜催化 CO_2 合成甲酸的新方法, CO_2 压力为 0.1 MPa 时, $Cu(OAc)_2 \cdot 3H_2O$ 合成甲酸效果较好. 在所使用的铜盐和双齿膦配体中, 1,2-双(二异丙基膦基)苯是铜催化剂的最佳配体, CO_2 压力为 0.1 MPa 时, TON 值约为 70000^[63]. 另一方面, 1,2-双(二异丙基膦基)苯作为强给电子能力的配体, 与 $Cu(OAc)_2 \cdot 3H_2O$ 配位, 催化 CO_2 (0.1 MPa) 与 PMHS 还原生成甲硅烷基甲酸酯, 产率仅为 31%, TOF 值达到 $10300 h^{-1}$. 硅氢化还原过程是通过将 CO_2 插入 $Cu-H$ 键中形成甲酸铜盐中间态这一途径进行的, 并且膦配体的给电子效应对增强铜催化剂活性有积极作用. 通过动力学实验、同位素实验和原位核磁共振技术分析, 研究了 $Cu(OAc)_2 \cdot 3H_2O$ /二膦配合物催化哌啶与 CO_2 和氢硅烷的 *N*-甲酰化反应机理, 反应中间体甲酸铜盐形成后, 在氢硅烷的促进作用下与哌啶反应生成相应的甲酰胺产物和相应氢化铜配合物^[64].

一系列的双(二苯基膦基)乙烷(dppe)铜配合物被合成, 其中 $Cu(OAc)_2$ -dppe 在室温条件下可高效催化 $PhSiH_3$ 与 CO_2 进行还原酰胺化反应, 催化剂用量仅为 0.1 mol%, 甲酰化产物的产率为 91%~99%^[65]. 该催化体系适用于脂肪族/芳香族伯胺和仲胺, 并能以高产率选择性地生成单甲酰化产物. 值得注意的是, 该催化体系在无溶剂条件下表现出良好的催化活性, 这为该催化反应体系的应用提供了一定的便利和优势. 2018 年, He 课题组^[66]发现 $Cu_2(OH)_2CO_3$ 可催化苯基硅烷、胺和 CO_2 生成甲酰胺和甲胺. 通过对配体结构进行调整, 可实现铜催化 CO_2 选择性地发生 *N*-甲酰化或 *N*-甲基化反应. 以 $Cu_2(OH)_2CO_3$ 为催化剂前体, 1,4-(双二苯基膦)丁烷

(DPPB)为配体促进 *N*-甲基化反应; 而 Ph_2CyP 为配体则促进 *N*-甲酰化反应(Scheme 18). 该方法为下游产物的精准催化合成提供了重要依据.



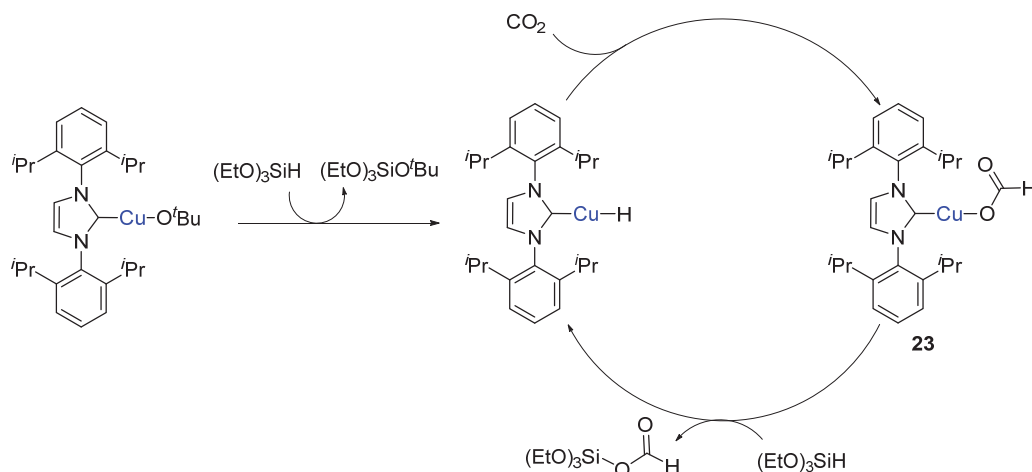
图式 18 配体控制铜催化 CO_2 还原形成甲胺和甲酰胺^[66]
Scheme 18 Ligand-controlled reduction of CO_2 to form methylamines and formamides catalyzed by Cu ^[66]

NHC 铜醇盐络合物 $[(IPr)Cu(O^tBu)]$ 能够有效地催化 CO_2 进行硅氢化还原反应, 使用 0.01 mmol% $[(IPr)Cu(O^tBu)]$ 作为催化剂, 可分离出 71% 的甲酸硅酯, TOF 值为 $1248 h^{-1}$. CO_2 插入氢化铜络合物 **23** 生成相应的甲酸铜过渡态, 催化反应机理如 Scheme 19 所示^[67]. Tani 等^[68]首次通过一种在 CO_2 氧化水平上选择性形成 C—C 键的方法, 将 CO_2 转化为醇. 采用的催化剂为铜/双膦体系, 以氢硅烷作为还原剂, 可使各种烯丙基化合物与 CO_2 反应, 选择性地生成烯丙基醇. CO_2 被还原为醇的过程中, 各种烯丙基化合物上的酯官能团保持不变, 并且还可通过调节催化体系来改变产物的氧化水平, 进而获得 β,γ -不饱和羧酸.

总之, 过渡金属阳离子的 d 电子层容易失去电子或夺取电子, 因此具有较强的氧化还原性能, 而过渡金属催化剂是一类过渡金属与不同分子或基团生成的过渡金属络合物, 可用作均相氢化反应及甲酰化反应等的催化剂. 与贵金属催化剂相比, 非贵金属催化剂成本较低, 但也有较好的催化活性和热稳定性, 应用更加广泛.

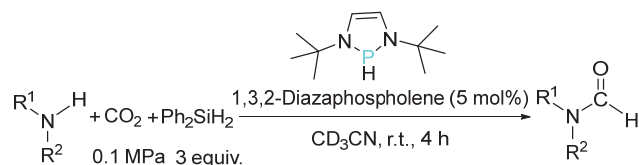
3 非金属化合物催化 CO_2 硅氢化还原反应

除了上述金属配合物催化剂可以催化 CO_2 进行硅氢化还原反应外, 一些非金属化合物也能用在该类反应中. 近年来, 研究工作者开发了一些高效、可持续发展的有机催化剂用于 CO_2 与胺的还原功能化, 并能以较高的收率获得相应的甲酰胺和甲胺. 2015 年, Liu 课题组^[69]报道了 $B(C_6F_5)_3$ 在 $PhSiH_3$ 存在下可有效催化 CO_2 与胺实现 *N*-甲基化, 反应底物适用性较强, 苯环对位、间位和邻位被取代的 *N*-甲基苯胺在该反应条件下都能以良好的产率转化为相应的甲基化产物, 甚至对于空间位阻较大的芳香胺也具有活性. He 等^[70]报道了一种有机催化剂甘氨酸甜菜碱(GB), 可促进胺与 Ph_2SiH_2 对 CO_2 的还原功能化. 通过改变反应温度及 CO_2 用量可以得到三种不同的产物, 即甲酰胺类、甲胺类和胺类, 并将 CO_2

图式 19 铜络合物 **23** 催化 CO₂ 硅氢化还原反应^[67]Scheme 19 Cu hydrosilylation of CO₂ catalyzed by complex **23**^[67]

分别还原为甲酸、甲醛和甲醇。同年, Cantat 等^[71]合成了一种新型催化剂, 在无金属条件下促进胺与 CO₂ 反应转化为氨基衍生物. CO₂ 中的 C—O 键被裂解, 有机催化剂能够平衡 CO₂ 的反应性, 从而促进 C—N 键和 C—H 键的选择性形成. 在此转化过程中, 底物范围较广, 且能以良好到优异的收率得到产物. 另外, 丙二酸等其他亲核试剂也可以有效代替胺类试剂.

将 *N*-杂环卡宾(NHCs)应用于 CO₂ 的还原酰胺化具有重要意义, 但 NHCs 对空气比较敏感, 必须在使用前制备^[72]. Kinjo 和 Chong^[73]使用 1,3,2-二氮磷烯(NHP-H)作为催化剂, 催化胺与 CO₂ 和 Ph₂SiH₂ 进行 *N*-甲酰化反应, 产率为 72%~99% (Scheme 20). 该催化体系可以广泛用于脂肪族/芳香族伯胺和仲胺以及脂环族胺. 2021 年, Yang 等^[74]制备了一种稳定、高效的催化剂 *N*-杂环卡宾羧基配合物(NHC-CO₂), 在温和条件下通过 *N*-甲酰化或进一步偶联环化可制备各种甲酰胺和苯并咪唑, 通过改变取代基可以对 NHC-CO₂ 的催化活性进行调控, 给电子基团有利用活性提高, 吸电子基团的引入则降低活性, 这与取代基对 NHC-CO₂ 亲核中心的电子效应有关.

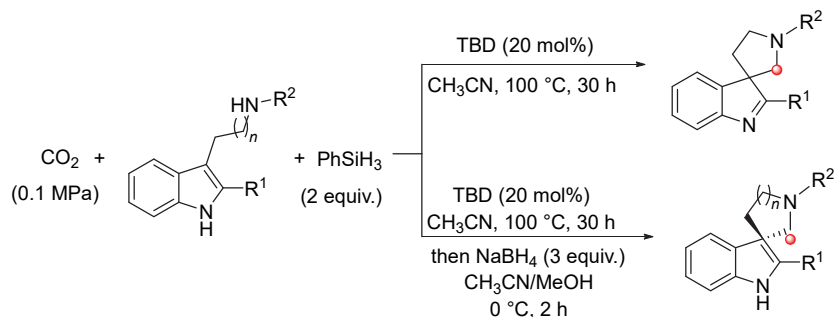
图式 20 1,3,2-二氮磷烯催化胺、Ph₂SiH₂、CO₂ 生成甲酰胺^[73]Scheme 20 1,3,2-Diazaphospholene-catalyzed reduction of CO₂ to formamides using amines and Ph₂SiH₂^[73]

2018 年, Xia 课题组^[75]设计了一种高效的有机催化体系, 可用于胺与 CO₂ 选择性 *N*-甲基化和 *N*-甲酰化反应. 用 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)为催化剂, PMHS 为还原剂, 373 K 温度下高产率地得到 *N*-甲基化

产物. 相同催化体系在较低反应温度下可以实现胺的选择性 *N*-甲酰化.

Motokura 及其同事^[76]利用 CsF 和 K₂CO₃ 催化 CO₂ 的硅氢加成反应, 成功得到了甲酸硅酯. 无机盐作为催化剂可催化胺与 CO₂ 的甲酰化反应. 2016 年, Lin 课题组^[77]使用简单易得的 Cs₂CO₃ 作为催化剂, 室温条件下可有效催化胺与 CO₂ 和 PhSiH₃ 发生 *N*-甲酰化反应. 使用不同碳酸盐如 Li₂CO₃ 或 Na₂CO₃ 作催化剂时, 反应活性大大降低, 表明不同粒径碱金属盐的催化活性不同. 15-冠-5 醚作为助剂添加到 Na₂CO₃ 反应体系中, 能有效提高催化反应活性, 甲酰化产率增加到 21%. 反应体系的溶解性也是影响催化活性的重要因素. 改变反应温度和硅烷选择性地反应 *N*-甲酰化或 *N*-甲基化反应, 可应用于复杂药物分子的合成. 2021 年, Du 课题组^[78]报道了无机氟硼酸盐 K₂VOF₄ 催化 CO₂ 与胺和 PhSiH₃ 的 *N*-甲酰化反应, 得到较高的产率, 从该催化体系应用的底物范围来看, 其具有较好的官能团耐受性和催化活性, 且可重复使用. Li 课题组^[79]设计合成的三羟基苯基硼酸钠可高效地催化 CO₂ 与胺的 *N*-甲酰化反应, 对不活泼的吡啶胺类底物也具有非常高的催化活性.

Xia 课题组^[80]在 2017 年报道了一种新型 CO₂ 参与的还原串联 C—C 和 C—N 成键反应(Scheme 21), 采用 1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(TBD) (20 mol%)作为有机催化剂, 100 °C 下反应 30 h, 可以得到多种三环有机衍生物. 以螺环咪唑为基础的衍生物用 NaBH₄ 还原螺环咪唑片段, 可观察到良好至优异的非对映选择性. 次年, 该课题组^[81]进一步开发了首个无过渡金属参与的还原脱氧烯化反应, 可用于与 CO₂ 合成末端烯烃. 在温和的条件下, 利用低成本的含氢硅油制备了一系列 β -取代的丙烯酸酯和乙烯酮, 其中双(甲硅烷基)缩醛被证明是关键中间体.



图式 21 TBD 催化 *N*-芳基-2-烷基色胺与 CO₂ 一锅法合成螺吲哚/螺吲哚啉^[80]

Scheme 21 TBD-catalyzed synthesis of spiroindoles/spiroindolines from *N*-aryl-2-alkyltryptamines and CO₂ in a one-pot fashion^[80]

Nguyen 课题组^[82]报道了一种有效催化剂 2-丁基-1,1,3,3-四甲基胍(BTMG), 可应用于胺与 CO₂ 的甲酰化. 该反应以乙腈为溶剂, PhSiH₃ 为还原剂, 在温和条件下可得到甲酰化产物. 其催化活性高于复合环胍类化合物, 且比四甲基胍(TMG)稳定, 具有更高的活性, 同时该催化体系也适用于脂肪族/芳香族的伯胺和仲胺. 同年, Han 课题组^[83]报道了新的两性离子共价有机骨架([BE]_x%-TD-COFs), 通过孔表面将甜菜碱基团(BE)引入到预合成的框架通道壁上, 作为 CO₂ 还原的多相有机催化剂. 通过控制反应温度和 CO₂ 的用量, 该催化体系在催化胺和 PhSiH₃ 还原 CO₂ 反应中表现出较高的活性, 分别生成甲酰胺、氨基和甲胺, 收率高, 选择性好. 此外, 良好的稳定性和不溶性使[BE]_x%-TD-COFs 在四次循环使用后仍具有良好的催化性能.

胆碱类离子液体是由生物材料组成的一种低毒、高稳定性、强碱性的环保材料^[84]. 2019 年, Yang 等^[85]通过筛选条件发现, 由乙酰胆碱和羧酸盐组成的乙酰胆碱羧酸盐生物离子液体(ACH-AA)是 CO₂ 还原酰胺化的有效催化剂. ACH-AA 具有较高的亲核性和碱性, 对 CO₂ 还原酰胺化反应表现出较高的活性和选择性. 在 PhSiH₃ 存在下, 可通过改变反应温度来调节产物的选择性. 所构建的生物离子液体催化体系在底物中具有广泛适用性, 并在扩大生产中也具有很高的潜力^[85].

2020 年, Dyson 课题组^[86]开发了一种由三甲基(对乙烯基苄基)氯化铵([VBTA⁺m]Cl⁻)衍生的聚合物离子液体(PIL) (Scheme 22), 室温下可有效催化 CO₂ 和 PhSiH₃ 与胺的 *N*-甲酰化反应. 改变 CO₂ 压力及反应温度, 可以选择性地获得 *N*-甲基化产物.

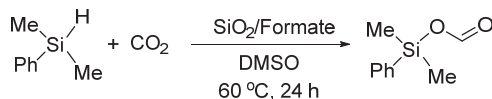


图式 22 p[VBTA⁺m]Cl⁻ 的合成^[86]

Scheme 22 Synthesis of p[VBTA⁺m]Cl⁻^[86]

离子液体催化体系在催化硅氢加成反应过程中降低了催化剂的用量, 且有利于 CO₂ 可持续循环转化, 其中离子对的亲核性是还原转化过程中活化 CO₂ 与氢硅烷的关键. 离子液体催化剂还具有活性高、稳定性好、原料适用性强及生产成本低等优点.

Pramudita 等^[87]研制的非晶态二氧化硅负载的甲酸烷基铵催化剂, 以氢硅烷为还原剂, 可对 CO₂ 进行还原转化(Scheme 23). 在以二甲基苯基硅烷为还原剂时表现出很好的催化活性. 结果表明, 二氧化硅负载的烷基甲酸铵对 CO₂ 硅氢化还原生成甲硅烷基甲酸酯的反应表现出良好的催化活性, 但二氧化硅负载的烷基碘化铵对该反应没有表现出相应的催化活性.



图式 23 二氧化硅负载甲酸盐催化 CO₂ 硅氢化还原反应^[87]

Scheme 23 Hydrosilylation of CO₂ using silica-supported formate as catalyst^[87]

2019 年, Tan 等^[88]合成了氮掺杂石墨烯纳米片(NG), 其作为无金属催化剂可催化各种胺与 CO₂ 和氢硅烷进行甲酰化反应, 在温和条件下生成甲酰胺, 相应甲酰胺的产率达到 99%以上, 其催化性能与已报道的过渡金属催化剂相当. NG 催化剂具有活性高、稳定性好及可重复使用等优点, 具有很大的应用潜力. 此外, 与过渡金属催化系统相比, NG 具有可用性高和污染小的特点. 2022 年, Hu 课题组^[89]报道了一种新型非均相催化剂, 以硼为中心的聚合物(poly-BPh(C₆F₅)₂)在室温下即可催化 CO₂ 与 PhSiH₃ 和胺发生 *N*-甲酰化和 *N*-甲基化反应, 且具有良好的稳定性和催化活性, 对各种官能团具有较好的耐受性.

非金属催化体系与金属催化体系相比具有易获得, 成本低, 可重复使用, 合成方法更加简便以及对环境污染小等优点, 但同时也存在底物适用性较弱, 催化剂使用量大, 反应时间较长等缺点.

4 结论与展望

自 1981 年关于钌催化剂催化 CO_2 硅氢化还原反应的研究被发现以来, 近 40 年时间里, CO_2 硅氢化还原反应体系的研究得到迅速发展, 大多数研究工作旨在开发更具选择性、效率高和可持续性的催化体系. 研究初期, 甲硅烷基甲酸酯作为主要产物, 随着催化剂类型及反应条件的改变, 产物也随之发生了变化. 用氢硅烷催化还原 CO_2 不仅更加绿色环保, 而且可以产生增值产品, 已经成为一个热门的研究领域. 该类反应大多是在室温条件下进行的, 关键在于催化剂的选择、设计和制备, 用于该反应体系的催化剂不断推陈出新, 几乎涵盖了周期表的每一族元素, 但最有效的催化体系仍是过渡金属催化剂, 其中含铝的铝金属配合物催化剂取得了最好的催化效果. 一些主族元素的路易斯酸碱化合物作为催化剂也表现出良好的催化性能, 但与过渡金属催化剂相比仍存在不小差距, 如何提高主族元素催化剂的催化性能将是今后发展的一个重要方向. 如今, 硅烷硅氢化还原 CO_2 的产物主要是甲酸, 也有还原为 CH_4 的报道, 因此, 我们认为通过硅氢化还原的方法从 CO_2 深度还原合成 CH_4 也将是该反应今后研究的最主要目标, 也是最终极的目标, 这一目标实现将完美地构建真正意义上的碳循环.

References

- [1] Chen, J.; McGraw, M.; Chen, E. Y.-X. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 4543.
- [2] Maeda, C.; Miyazaki, Y.; Ema, T. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1482.
- [3] Centi, G.; Quadrelli, E. A.; Perathoner, S. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1711.
- [4] Liu, X.-F.; Li, X.-Y.; Qiao, C.; He, L.-N. *Synlett* **2018**, *29*, 548.
- [5] Liu, X.-F.; Li, X.-Y.; He, L.-N. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 2437.
- [6] Fernandez-Alvarez, F. J.; Aitani, A. M.; Oro, L. A. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 611.
- [7] Pramudita, R. A.; Motokura, K. *Green Chem.* **2018**, *20*, 4834.
- [8] Zhang, Y.; Zhang, T.; Das, S. *Green Chem.* **2020**, *22*, 1800.
- [9] Huang, Y.; Deng, W.; Lin, B.-L. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, *31*, 111.
- [10] Cabrero-Antonino, J. R.; Adam, R.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 12820.
- [11] Li, Y.; Cui, X.; Dong, K.; Junge, K.; Beller, M. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1077.
- [12] Süss-Fink, G.; Reiner, J. J. *Organomet. Chem.* **1981**, *221*, C36.
- [13] Koinuma, H.; Kawakami, F.; Kato, H.; Hirai, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 213.
- [14] Parks, D. J.; Piers, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440.
- [15] Eisenschmid, T. C.; Eisenberg, R. *Organometallics* **1989**, *8*, 1822.
- [16] Park, S.; Bezier, D.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11404.
- [17] Lalrempuia, R.; Iglesias, M.; Polo, V.; Sanz Miguel, P. J.; Fernandez-Alvarez, F. J.; Perez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 12824.
- [18] Jaseer, E. A.; Akhtar, M. N.; Osman, M.; Al-Shammari, A.; Oladipo, H. B.; Garces, K.; Fernandez-Alvarez, F. J.; Al-Khattaf, S.; Oro, L. A. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 274.
- [19] Oladipo, H. B.; Jaseer, E. A.; Julian, A.; Fernandez-Alvarez, F. J.; Al-Khattaf, S.; Oro, L. A. *J. CO₂ Util.* **2015**, *12*, 21.
- [20] Julián, A.; Jaseer, E. A.; Garces, K.; Fernandez-Alvarez, F. J.; Garcia-Orduna, P.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 4410.
- [21] Julián, A.; Guzman, J.; Jaseer, E. A.; Fernandez-Alvarez, F. J.; Royo, R.; Polo, V.; Garcia-Orduna, P.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23*, 11898.
- [22] Guzman, J.; Garcia-Orduna, P.; Polo, V.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A.; Fernandez-Alvarez, F. J. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 2858.
- [23] Nguyen, T. V. Q.; Yoo, W. J.; Kobayashi, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 9209.
- [24] Rios, P.; Diez, J.; Lopez-Serrano, J.; Rodriguez, A.; Conejero, S. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 16791.
- [25] Takaya, J.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6074.
- [26] Steinhoff, P.; Paul, M.; Schroers, J. P.; Tauchert, M. E. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 1017.
- [27] Wang, G.; Jiang, M.; Ji, M.; Sun, Z.; Ma, L.; Li, C.; Du, H.; Yan, L.; Ding, Y. *Catalysts* **2021**, *11*, 220.
- [28] Matsuo, T.; Kawaguchi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12362.
- [29] Metsaenen, T. T.; Oestreich, M. *Organometallics* **2015**, *34*, 543.
- [30] LeBlanc, F. A.; Piers, W. E.; Parvez, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 789.
- [31] Wang, M.; Wang, N.; Liu, X.; Qiao, C.; He, L. *Green Chem.* **2018**, *20*, 1564.
- [32] Chang, K.; del Rosal, I.; Zheng, X.; Maron, L.; Xu, X. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 7804.
- [33] Scheuermann, M. L.; Semproni, S. P.; Pappas, I.; Chirik, P. J. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9463.
- [34] Cramer, H. H.; Chatterjee, B.; Weyhermueller, T.; Werle, C.; Leitner, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 15674.
- [35] Cramer, H. H.; Ye, S.; Neese, F.; Werle, C.; Leitner, W. *JACS Au* **2021**, *1*, 2058.
- [36] Hlatshwayo, Z. T.; Doremus, J. G.; McGrier, P. L. *ChemCatChem* **2022**, *14*, e202200783.
- [37] Gonzalez-Sebastian, L.; Flores-Alamo, M.; Garcia, J. J. *Organometallics* **2013**, *32*, 7186.
- [38] Singh, V.; Sakaki, S.; Deshmukh, M. M. *Organometallics* **2018**, *37*, 1258.
- [39] Rios, P.; Curado, N.; Lopez-Serrano, J.; Rodriguez, A. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2114.
- [40] Li, H.; Goncalves, T. P.; Zhao, Q.; Gong, D.; Lai, Z.; Wang, Z.; Zheng, J.; Huang, K. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 11395.
- [41] Li, H.; Castro, L. C. M.; Zheng, J.; Roisnel, T.; Dorcet, V.; Sortais, J. B.; Darcel, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 8045.
- [42] Frogneux, X.; Jacquet, O.; Cantat, T. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1529.
- [43] Jurado-Vazquez, T.; Garcia, J. J. *Catal. Lett.* **2018**, *148*, 1162.
- [44] Gopakumar, A.; Akçok, I.; Lombardo, L.; Formal, F. L.; Magrez, A.; Sivula, K.; Dyson, P. J. *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 10271.
- [45] Li, W.; Zhu, D.; Li, G.; Chen, J.; Xia, J. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 5098.
- [46] Li, W.; Chen, J.; Zhu, D.; Xia, J. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 614.
- [47] Bertini, F.; Glatz, M.; Stoger, B.; Peruzzini, M.; Veiros, L. F.; Kirchner, K.; Gonsalvi, L. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 632.
- [48] Huang, Z.; Jiang, X.; Zhou, S.; Yang, P.; Du, C.; Li, Y. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 3054.
- [49] Deshmukh, M. M.; Sakaki, S. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 8485.
- [50] Rauch, M.; Parkin, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18162.
- [51] Luo, R.; Lin, X.; Lu, J.; Zhou, X.; Ji, H. *Chin. J. Catal.* **2017**, *38*, 1382.
- [52] Feng, G.; Du, C.; Xiang, L.; Rosal, I. D.; Li, G.; Leng, X.; Chen, E. Y.-X.; Maron, L.; Chen, Y. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 4710.
- [53] Zhang, Q.; Fukaya, N.; Fujitani, T.; Choi, J. C. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *92*, 1945.
- [54] Baalbaki, Hassan A.; Shu, J.; Nyamayaro, K.; Jung, H.; Mehrkhodavandi, P. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 6192.
- [55] Cao, Q.; Zhang, L.; Zhou, C.; He, J.; Marcomini, A.; Lu, J. *J. Appl. Catal. B* **2021**, *294*, 120238.

- [56] Wang, P.; He, Q.; Zhang, H.; Sun, Q.; Cheng, Y.; Gan, T.; He, X.; Ji, H. *Catal. Commun.* **2021**, *149*, 106195.
- [57] Lin, X.; Matsumoto, K.; Maegawa, Y.; Takeuchi, K.; Fukaya, N.; Sato, K.; Inagaki, S.; Choi, J.-C. *New J. Chem.* **2021**, *45*, 9501.
- [58] Ruccolo, S.; Sambade, D.; Shlian, D.; Amemiya, E.; Parkin, G. *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 5868.
- [59] Chen, J.; Falivene, L.; Caporaso, L.; Cavallo, L.; Chen, E. Y.-X. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5321.
- [60] Saleh, M.; Powell, D. R.; Wehmschulte, R. J. *Organometallics* **2017**, *36*, 4810.
- [61] Bolley, A.; Specklin, D.; Dagorne, S. *Polyhedron* **2021**, *194*, 114956.
- [62] Motokura, K.; Kashiwame, D.; Miyaji, A.; Baba, T. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2642.
- [63] Motokura, K.; Kashiwame, D.; Takahashi, N.; Miyaji, A.; Baba, T. *Chem.-Eur. J.* **2013**, *19*, 10030.
- [64] Motokura, K.; Takahashi, N.; Miyaji, A.; Sakamoto, Y.; Yamaguchi, S.; Baba, T. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 6951.
- [65] Zhang, S.; Mei, Q.; Liu, H.; Liu, H.; Zhang, Z.; Han, B. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 32370.
- [66] Li, X.; Xia, S.; Chen, K.; Liu, X.; Li, H.; He, L. *Green Chem.* **2018**, *20*, 4853.
- [67] Zhang, L.; Cheng, J.; Hou, Z. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4782.
- [68] Tani, Y.; Kuga, K.; Fujihara, T.; Terao, J.; Tsuji, Y. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13020.
- [69] Yang, Z.; Yu, B.; Zhang, H.; Zhao, Y.; Ji, G.; Ma, Z.; Gao, X.; Liu, Z. *Green Chem.* **2015**, *17*, 4189.
- [70] Liu, X.; Li, X.; Qiao, C.; Fu, H.; He, L. *Ange. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 7425.
- [71] Frogneux, X.; Blondiaux, E.; Thuery, P.; Cantat, T. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3983.
- [72] Bobbink, F. D.; Das, S.; Dyson, P. J. *Nat. Protoc.* **2017**, *12*, 417.
- [73] Chong, C.; Kinjo, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 12116.
- [74] Yu, Z.; Li, Z.; Zhang, L.; Zhu, K.; Wu, H.; Li, H.; Yang, S. *Green Chem.* **2021**, *23*, 5759.
- [75] Li, G.; Chen, J.; Zhu, D.; Chen, Y.; Xia, J. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 2364.
- [76] Motokura, K.; Naijo, M.; Yamaguchi, S.; Miyaji, A.; Baba, T. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1217.
- [77] Fang, C.; Lu, C.; Liu, M.; Zhu, Y.; Fu, Y.; Lin, B.-L. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7876.
- [78] Wu, S.; Huang, Z.; Jiang, X.; Yan, F.; Li, Y.; Du, C. *ChemSusChem* **2021**, *14*, 1763.
- [79] Jiang, X.; Huang, Z.; Makha, M.; Du, C.-X.; Zhao, D.; Wang, F.; Li, Y. *Green Chem.* **2020**, *22*, 5317.
- [80] Zhu, D.; Fang, L.; Han, H.; Wang, Y.; Xia, J. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 4259.
- [81] Zhu, D.; Li, W.; Yang, C.; Chen, J.; Xia, J. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3282.
- [82] Nicholls, R. L.; McManus, J. A.; Rayner, C. M.; Morales-Serna, J. A.; White, A. J. P.; Nguyen, B. N. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 3678.
- [83] Mu, Z.; Ding, X.; Chen, Z.; Han, B. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 41350.
- [84] Zhu, A.; Bai, S.; Li, L.; Wang, M.; Wang, J. *Catal. Lett.* **2015**, *145*, 1089.
- [85] Zhao, W.; Chi, X.; Li, H.; He, J.; Long, J.; Xua, Y.; Yang, S. *Green Chem.* **2019**, *21*, 567.
- [86] Gopakumar, A.; Lombardo, L.; Fei, Z. F.; Shyshkanov, S.; Vasilyev, D.; Chidambaram, A.; Stylianou, K.; Züttel, A.; Dyson, P. J. *J. CO₂ Util.* **2020**, 101240.
- [87] Pramudita, R. A.; Nakagawa, C.; Manaka, Y.; Motokura, K. *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 1417.
- [88] Shen, Q.; Chen, X.; Tan, Y.; Chen, J.; Chen, L.; Tan, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 38838.
- [89] Zhai, G.; Liu, Q.; Ji, J.; Wu, Y.; Geng, J.; Hu, X. *J. CO₂ Util.* **2022**, *61*, 102052.

(Zhao, C.)