离子液体促进Ru/C催化有机胺与CO₂/H₂氮甲酰化反应研究

吴云雁^{1,2}, 赵燕飞¹, 李瑞鹏^{1,2}, 王欢^{1,2}, 刘志敏^{1,2*}

1. 中国科学院化学研究所, 北京 100190

2. 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: liuzm@iccas.ac.cn

收稿日期: 2019-11-13; 接受日期: 2019-12-03; 网络版发表日期: 2020-01-09

国家自然科学基金(编号: 21890761, 21533011)资助项目

摘要 以CO₂为甲酰化试剂和H₂为还原剂进行有机胺N-甲酰化反应是合成甲酰胺的一条绿色反应路径, 具有重要意义. 本工作针对有机胺与CO₂/H₂的N-甲酰化反应, 构建了以1-丁基-3-甲基咪唑乙酸盐([Bmim][OAc])离子液体为溶剂、Ru/C为催化剂的非均相催化体系, 在相对温和条件下(100℃、8 MPa)实现了有机伯胺、仲胺和芳香胺的N-甲酰化反应, 获得了一系列甲酰胺. 研究表明, [Bmim][OAc]通过与氨基形成氢键活化有机胺, 并可通过调控Ru纳米粒子的电子状态, 增强Ru纳米粒子对H₂的活化能力, 进而实现催化N-甲酰化反应.

关键词 CO₂, 有机胺, N-甲酰化, 离子液体, Ru/C

1 引言

二氧化碳是一种无毒无害、来源丰富的C1资源. 以其为甲酰化试剂, 在氢气存在下与有机胺反应, 是合成甲酰胺化合物的一条绿色途径, 其研究具有重要意义^[1-6]. 但是CO₂具有高的热力学稳定性和动力学惰性, 其活化转化通常需选择催化活性较高的金属催化剂如Pd^[7-9]、Ru^[10,11]、Rh^[12]、Ir^[13]等, 并通过加入有机或无机碱促进对CO₂的活化. 在已报道的催化体系中, 均相催化体系因其与反应底物良好的接触活化能力, 被广泛使用. 然而, 均相催化体系中产物与催化剂的分离困难, 不利于实现大规模工业生产, 并且碱的使用增加了产物后处理难度. 因而, 有必要研发具有高活性

的非均相催化剂或催化体系, 在无碱条件下使氮甲酰化反应更加绿色高效, 为实现其工业化生产提供可行的解决方案.

碳材料负载的金属纳米催化材料, 因其优良的性能和廉价易得等优点被广泛应用于工业生产中^[14]. 其中, Pd/C、Ru/C和Pt/C等贵金属纳米催化材料在加氢反应中得到广泛应用^[15-17]. 离子液体(IL)是由有机阳离子和无机/有机阴离子组成的一种低温(0~100℃)熔融盐, 具有高度可设计性. 通过设计阴、阳离子, 可获得具有不同功能的离子液体, 在许多领域显示出良好的应用前景. 尤其在化学反应中, 离子液体可用作反应溶剂和/或催化剂, 展现出独特的优势^[18,19]. 通过选择阳离子和阴离子可设计出特定活化CO₂和反应底物

引用格式: Wu Y, Zhao Y, Li R, Wang H, Liu Z. Ionic liquid promoted N-formylation of amines with CO₂/H₂ over Ru/C. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 299–305, doi: 10.1360/SSC-2019-0150

的离子液体, 从而实现CO₂的化学转化, 并大大提高反应速率. 例如, 亲CO₂的离子液体(咪啉阴离子类、咪唑类等)可吸附CO₂形成碳酸盐或氨基甲酸酯中间体, 实现对二氧化碳的活化, 在室温常压条件下即可催化CO₂与炔丙醇反应制备 α -亚甲基环状碳酸酯^[20,21]. 以[Bmim][Cl]离子液体为溶剂和助催化剂, 可与Ru-Rh双金属催化剂(Ru₃(CO)₁₂和RhI₃)协同催化CO₂和木质素反应制备乙酸^[22].

本工作针对有机胺与CO₂/H₂的N-甲酰化反应, 构建了以1-丁基-3-甲基咪唑乙酸盐([Bmim][OAc])离子液体为溶剂、Ru/C为催化剂的非均相催化体系, 在100℃条件下实现了有机胺(包括伯胺、仲胺和芳香胺)的N-甲酰化反应, 获得了一系列甲酰胺化合物. 研究发现, IL可通过氢键作用活化有机胺, 并可通过C-H $\cdots\pi$ 相互作用, 吸附在Ru/C表面调控Ru纳米粒子的电子状态, 进而实现对甲酰化反应的催化作用.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

吗啉(99%)、四氢吡咯(99%)、正丁胺(99%)、苯胺(99%)、氮甲基苄胺(99%)、植酸(45 wt%水溶液)和水合三氯化钨(99%)购自北京百灵威科技有限公司. 壳聚糖、ZnCl₂(99%)和哌啉(99%)购自国药集团药业股份有限公司. 以上化学品均无需处理直接使用. 离子液体(纯度>98%)全部由中国科学院兰州化学物理研究所绿色与催化化学中心提供, 在70℃干燥过夜后使用. H₂、CO₂和H₂/Ar (H₂含量10%)混合气购自北京分析仪器厂, 纯度为99.95%.

Ru/C形貌及电子能谱图像通过配置有能量色散X射线光谱仪(EDS)的高分辨电子透射显微镜(HRTEM, JEM2100F, JEOL, 日本)表征; 电感耦合等离子质谱(ICP-MS)通过Jarrel-Ash J-A1100进行检测; X射线光电子能谱(XPS)数据由ESCALab 220i-XL电子谱仪(英国)采集; 傅里叶变换红外光谱(FTIR)由红外光谱仪(Bruker Optic TENSOR-37, 德国)采集; 核磁共振氢谱(¹H NMR)及碳谱(¹³C NMR)由Bruker Avance (400 MHz)(德国)采集.

2.2 实验方法

Ru/C催化剂制备: 壳聚糖(1 g)和植酸(2 g, 45 wt%

水溶液)与ZnCl₂ (8 g)在一定容量的广口瓶中充分混合搅拌, 形成水凝胶. 将水凝胶放置于管式炉中, 在N₂气氛中600℃煅烧2 h, 将烧制后的产物用0.1 M的盐酸稀溶液和去离子水充分洗涤, 直至清洗液中未检测到氯离子, 过滤分离得到氮掺杂多孔碳材料(C), 真空干燥后使用.

Ru/C材料通过浸渍还原法制备. 首先, 将RuCl₃·3H₂O (6.47 mg)超声溶解于0.3 mL乙醇中, 逐滴加入至氮掺杂多孔碳材料中(50 mg), 充分浸渍后, 将混合物在真空条件下60℃干燥2 h, 在H₂/Ar气氛下200℃加热还原2 h, 得到Ru/C催化剂.

Ru/C-离子液体催化胺类甲酰化反应: 将Ru/C (10 mg, 5 wt%)、离子液体(1 mmol)和胺(1 mmol)加入一个配置有22 mL聚四氟内衬的不锈钢高压釜中, 然后依次充入H₂和CO₂至所需压力(H₂压力为3 MPa, 总压力为8 MPa). 将反应釜移至100℃油浴中, 磁力搅拌反应24 h. 反应后, 用冰水浴冷却反应釜, 释放剩余气体, 以均三甲苯为内标物检测产物收率, 采用¹H NMR进行定量分析.

2.3 N-甲酰胺化合物核磁数据

N-甲酰基吗啉: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.05 (1 H, s), 3.73~3.67 (2 H, m), 3.67~3.62 (2 H, m), 3.59~3.53 (2 H, m), 3.41~3.35 (2 H, m). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 160.82 (s), 67.24 (s), 66.45 (s), 45.80 (s), 40.63 (s).

N-甲酰基哌啉: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.95 (d, J =43.6 Hz, 1H), 3.47~3.30 (m, 2H), 3.28~3.12 (m, 2H), 1.57 (d, J =5.3 Hz, 2H), 1.54~1.38 (m, 4H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 160.77 (s), 46.77 (s), 40.55 (s), 26.51 (s), 25.02 (s), 24.62 (s).

N-甲酰基吡咯烷: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.24 (s, 1H), 3.44 (d, J =29.7 Hz, 4H), 1.95~1.84 (m, 4H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 160.93 (s), 46.07 (s), 43.17 (s), 24.95 (s), 24.29 (s).

N-(1-丁基)甲酰胺: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.14 (s, 1H), 5.74 (s, 1H), 3.34~3.17 (m, 2H), 1.49 (dd, J =14.8, 7.7 Hz, 2H), 1.40~1.30 (m, 2H), 0.91 (td, J =7.3, 2.1 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 160.71 (s), 77.32 (s), 77.00 (s), 76.68 (s), 46.11 (s), 39.88 (s), 31.30 (s), 21.66 (s).

N-甲基甲酰苯胺: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.71 (d, $J=11.4$ Hz, 1H), 8.37 (s, 1H), 7.55 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), 7.34 (dt, $J=11.1$, 8.0 Hz, 2H), 7.23~7.07 (m, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 162.77 (s), 159.12 (s), 129.78 (s), 129.13 (s), 125.31 (s), 124.85 (s), 120.03 (s), 118.84 (s).

N-甲基甲酰苯胺: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.22 (d, $J=50.1$ Hz, 1H), 7.41~7.18 (m, 5H), 4.52 (s, 1H), 4.39 (s, 1H), 2.81 (d, $J=24.8$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 162.60 (d, $J=16.7$ Hz), 136.03 (s), 135.77 (s), 128.87 (s), 128.66 (s), 128.14 (d, $J=15.5$ Hz), 127.60 (s), 127.36 (s), 77.32 (s), 77.00 (s), 76.68 (s), 53.45 (s), 47.75 (s), 33.98 (s), 29.42 (s).

3 结果与讨论

3.1 Ru/C催化剂表征

所制备氮掺杂碳材料具有广泛分布的微孔和介孔结构, 其比表面积高达2337 m^2/g , 孔体积达 1.97 cm^3/g , 为金属纳米粒子提供了良好的载体. 因此, 通过简单的浸渍还原法即可制得金属颗粒分散性良好的金属/C纳米材料^[23].

由图1(a)可见, Ru纳米颗粒均匀分散在碳载体上, 粒径可控制在1~2 nm之间. ICP-MS检测得知, Ru负载量为5.0 wt%. EDS能谱检测元素分布发现, N原子均匀分布在碳材料基底中, Ru元素以纳米颗粒形态负载于碳材料表面. XPS分析Ru的电子态表明, Ru主要以金属态(Ru(0))存在, 其中Ru(0) $3p_{3/2}$ 和Ru(0) $3p_{1/2}$ 的结合能分别为462.5和484.8 eV. 由于Ru纳米粒子粒径较小, 活性较高, 易被空气中的氧气氧化, 故检测到有少量氧化态Ru的存在, 结合能分别为465.7和488.4 eV.

3.2 有机胺的N-甲酰化反应研究

3.2.1 不同离子液体对胺甲酰化活性的影响

以吗啉的 CO_2/H_2 甲酰化为模型反应, 探索了离子液体对反应的影响, 结果列于表1中. 结果表明, 当以1-丁基-3-甲基咪唑醋酸([Bmim][OAc])为反应溶剂时, 甲酰基吗啉产率超过99%. 采用[Bmim]阳离子、阴离子为双(三氟甲烷磺酰)亚胺阴离子([NTf₂]⁻)和Cl⁻的离子液体时, 在相同反应条件下产物产率分别降至44%和54%, 表明碱性阴离子有助于提高氨甲酰化反应活

图1 Ru/C的高分辨透射电子显微镜图像(a)及EDS能谱(b~d) (网络版彩图)

Figure 1 (a) HRTEM image and (b~d) EDS mapping images of C, N and Ru for Ru/C (color online).

表1 不同离子液体中甲酰化反应活性探究^{a)}

Table 1 Exploration of the reaction activity in different ILs^{a)}

Entry	催化剂 (mg)	IL (mmol)	产率 (%)
1	Ru/C	[Bmim][OAc]	>99%
2	Ru/C	[Bmim][NTf ₂]	44%
3	Ru/C	[Bmim][Cl]	54%
4	Ru/C	[PBU ₄][OAc]	24%
5	Ru/C	[PBU ₄][Im]	0
6 ^{b)}	Ru/C	—	2
7	—	[Bmim][OAc]	0
8	C	[Bmim][OAc]	0
9 ^{c)}	Ru/C	[Bmim][OAc]	>99%

a) 反应条件: 吗啉: 1 mmol, 催化剂: 10 mg (0.495 mol%), 离子液体: 1 mmol; 100°C, H_2 初压为5 MPa, 总压为8 MPa; 24 h; ^1H NMR测定产率, 以均三甲苯为内标. b) 溶剂: 1 mL乙醇; c) 催化剂重复使用5次

性. 而采用[OAc]阴离子、阳离子为四正丁基磷阳离子([PBU₄]⁺)的离子液体时, 产物产率下降至24%, 说明离子液体的阳离子在反应中也发挥着重要作用. 据报道, 咪唑阳离子可通过C(2)位点吸附活化 CO_2 形成咪唑碳酸酯加合物([Bmim- CO_2])^[24]. 因此可以推测, 甲酰化吗啉产率在[PBU₄][OAc]中下降主要归因于离子液体吸附活化 CO_2 的能力下降.

当使用四正丁基磷咪唑离子液体([PBU₄][Im])替

代[Bmim][OAc]时, 相同反应条件下未检测到甲酰化产物. 当用乙醇溶剂替代离子液体时, 在其余反应条件相同的情况下, 检测到微量甲酰化产物(2%); 在无Ru/C、用生物炭材料为催化剂时, 未检测到甲酰化产物. 以上实验结果表明, 离子液体可通过阳离子活化CO₂和阴离子提供碱性环境的协同作用, 促进Ru/C催化的吗啉甲酰化反应, 提高反应速率.

3.2.2 温度对胺甲酰化反应速率的影响

CO₂有高的热力学稳定性和动力学惰性, 因此在CO₂参与的反应中, 通常温度对反应速率影响较大. 本工作通过研究不同温度条件下吗啉甲酰化反应发现, 该反应在60℃时即可进行, 24 h后产率达33% (图2), 这是迄今报道的最低反应温度. 逐渐升高温度至100℃, 产率逐渐增加至>99%; 继续升温至120℃, 反应速率显著提升, 18 h时吗啉即完全转化为甲酰化吗啉.

3.2.3 底物拓展研究

对底物适用范围进行探索研究发现, Ru/C-[Bmim][OAc]催化体系可催化各种有机胺类底物与CO₂/H₂反应, 得到相应的N-甲酰化产物. 如表2所示, 哌啶和吡咯烷的N-甲酰化产物收率分别高达92%和90% (表2, Entry 2和3). 活性较弱的伯胺也可高产率制备相应的甲酰化产物, 如正丁胺在100℃条件下, 24 h内的产物收率为85% (表2, Entry 4). 由于苯环的 π 电子离域效应, 芳香胺与CO₂/H₂的N-甲酰化反应通常活性很低. 令人兴奋的是, 本工作的催化体系可有效催化苯胺与CO₂/H₂的甲酰化反应, 100℃时N-甲酰基苯胺产率可达41%, 而N-甲基苄胺的甲酰化产率高达70%. 以上结果表明, 本工作催化体系对伯胺、仲胺以及芳香胺的N-甲酰化反应均具有良好的催化性能.

3.2.4 催化剂循环使用探究

为测试催化剂的循环使用性能, 将催化剂循环使用5次, 发现其反应活性仍可保持, 甲酰化产率>99% (表1, Entry 9). 通过HRTEM检测其形貌(图S1(a), 网络版补充材料), 发现Ru纳米粒子的尺寸基本保持不变, 未见明显的颗粒聚集. 通过XPS检测重复使用后的催化剂中Ru结合能, 如图S1(b)所示, Ru(0) 3p电子结合能无明显变化, 而氧化态Ru的结合能略有降低. 以上结果表明, 所制备的Ru/C催化剂具有良好的循环使用性能.

图2 温度对氮甲酰化反应的影响

Figure 2 The influence of temperature to N-formylation.

表2 不同种类胺N-甲酰化反应研究^{a)}

Table 2 N-formylation of various amines^{a)}

Entry	胺	甲酰胺	产率 ^{b)} (%)
1			99
2			92
3			90
4			85
5			41
6			70

a) 反应条件: 底物: 1 mmol, Ru/C: 10 mg (Ru含量5 wt%, 0.495 mol%), [Bmim][OAc]: 1 mmol, 100℃, H₂: 5 MPa, CO₂: 3 MPa, 24 h;

b) ¹H NMR测定产率, 以均三甲苯为内标

3.3 催化机理研究

以上研究表明离子液体对胺与CO₂/H₂的甲酰化反应有显著的促进作用. 为揭示催化反应机理, 我们以吗啉的甲酰化反应为例, 系统研究了离子液体与吗啉的作用、离子液体对Ru/C结构的影响, 以及离子液体和吗啉在Ru/C上的吸附作用等.

3.3.1 离子液体对有机胺的活化

离子液体[Bmim][OAc]除对CO₂具有吸附活化作

用以外, 对反应底物即有机胺也具有一定的活化作用. 将吗啉和[Bmim][OAc]按照1:1物理混合后, 放置于同轴核磁管中进行检测. 在 ^1H NMR谱图中可见, 吗啉分子中氨基氢的核磁吸收信号(2.11 ppm, 图3(c))消失, 表明氨基氢在与离子液体相互作用之后, 活性增加; 由图3(b)可见, 吗啉分子中烷基氢均向高场位移, 其中3号H由2.59位移至2.37 ppm, 4号H由3.40位移至3.18 ppm. 这些结果说明, IL通过与吗啉分子的相互作用, 使吗啉电子密度增加; 同时, 离子液体与吗啉相互作用后, 其电子密度也发生变化, [OAc] $^-$ 中1号氢的化学位移由1.36移至1.45 ppm, 即向低场方向移动(图3(a, b)). 以上结果表明, 吗啉与[Bmim][OAc]相互作用后, 二者电子密度变化趋势相反, 说明离子液体中的阴离子[OAc] $^-$ 可与吗啉的氨基氢形成氢键, 从而使吗啉活化.

由图4(a)所示的红外数据可见, 当离子液体与吗啉作用后, 吗啉的N-H特征吸收峰由 3323 cm^{-1} 移至 3265 cm^{-1} , 即N-H振动强度减弱, 也证明了离子液体通过与N-H发生氢键相互作用, 使N-H活化, 从而有助于其甲酰化反应的进行.

3.3.2 离子液体对Ru/C的电子结构的调节作用

本课题组在之前的研究工作中在, 发现离子液体可以调节Pd/C材料中Pd纳米粒子的电子密度^[23]. 因此, 我们通过XPS测定了Ru/C与[Bmim][OAc]混合时Ru的电子态. 如图4(c)所示, Ru(0) $3p_{3/2}$ 和Ru(0) $3p_{1/2}$ 的结合能分别从462.5和484.8 eV降低至462.2和484.5 eV, 说明Ru与[Bmim][OAc]相互作用后, 其电子密度增加. 这表明[Bmim][OAc]可调节Ru/C的电子结构, 使Ru粒子对 H_2 的活化能力增强, 从而使反应过程中Ru-H活性物种增加, 提升反应速率.

3.3.3 离子液体、Ru/C与吗啉相互作用研究

催化反应发生在Ru/C表面, 在此反应体系中, 因所制备的Ru/C具有较大的比表面积和均匀的N原子掺杂, Ru/C除通过Ru纳米粒子活化 H_2 使之均裂为活性H原子以外, 也能吸附离子液体^[25]和吗啉. 本工作采用红外光谱研究了离子液体、Ru/C与吗啉间的相互作用. 将吗啉与Ru/C混合后, 使之充分搅拌接触, 再用大量乙醇清洗, 去除未吸附的吗啉分子并干燥后, 用红外吸收光谱检测. 如图4(d)所示, 吗啉分子可吸附在Ru/C表面, 其C-O-C特征吸收峰由1093和

图3 ^1H NMR谱图. (a) [Bmim][OAc]; (b) [Bmim][OAc]与吗啉的混合物; (c) 吗啉

Figure 3 ^1H NMR spectra. (a) [Bmim][OAc]; (b) the mixture of [Bmim][OAc] and morpholine; (c) morpholine.

图4 FTIR谱图(a, d, e)及Ru 3p XPS光谱(b, c). (a) 吗啉、IL以及吗啉和IL的混合物; (b) Ru/C; (c) Ru/C-IL; (d) 吗啉和Ru/C-吗啉; (e) 吗啉、Ru/C-IL和Ru/C-IL-吗啉. IL为[Bmim][OAc] (网络版彩图)

Figure 4 FTIR spectra (a, d, e) and Ru 3p XPS spectra (b, c). (a) Morpholine, IL and their mixture; (b) Ru/C; (c) Ru/C-IL; (d) morpholine and Ru/C-morpholine; (e) morpholine, Ru/C-IL and Ru/C-IL-morpholine. The IL refers to [Bmim][OAc] (color online).

1141 cm^{-1} 分别移至1159和 1109 cm^{-1} , 说明吗啉电子密度增加. 因Ru/C的碳基底中含有大量富电子的N原

子, 以此可推断, Ru/C催化剂通过N原子向吗啉传递电子, 使之活化.

将[Bmim][OAc]、吗啉与Ru/C混合后, 使之充分接触, 再用大量乙醇清洗, 除去未吸附的吗啉和[Bmim][OAc], 干燥后检测红外吸收光谱. 如图4(e)所示, 同时检测到吗啉和[Bmim][OAc]的特征吸收峰, 说明二者可同时吸附在Ru/C表面. 并且, 吗啉分子中N-H特征吸收峰由3323 cm⁻¹红移至3246 cm⁻¹, 而C-O-C特征吸收由1093 cm⁻¹蓝移至1112 cm⁻¹, 比无离子液体存在条件下蓝移程度更大, 说明吗啉可同时被Ru/C和IL活化. 在反应过程中, Ru/C吸附活化吗啉分子, 使其电子密度升高; 同时, 吸附在Ru/C表面的离子液体通过氢键作用活化吗啉分子中的氨基, 进一步促进CO₂/H₂与吗啉的甲酰化反应.

4 结论

Ru/C+[Bmim][OAc]催化体系可高效催化有机胺与CO₂/H₂的N-甲酰化反应, 在100℃、8 MPa条件下, 伯胺、仲胺和芳香胺底物均可高效反应, 高产率获得一系列N-甲酰化产物. 研究表明, 离子液体除吸附活化CO₂以外, 可通过与氨基形成氢键, 活化有机胺. 同时离子液体可吸附于Ru/C表面, 并调控Ru纳米粒子的电子状态, 促进Ru对H₂的活化. 同时, Ru/C催化剂可对吗啉进行吸附, 并向吗啉分子传递电子, 促进吗啉的活化和进一步转化. 离子液体+Ru/C催化体系的构建, 结合了离子液体和碳材料的优势, 为高效催化CO₂还原转化提供了一条可行方案, 本课题组将继续进行离子液体在催化CO₂转化方面的研究.

补充材料

本文的补充材料见网络版<http://chemcn.scichina.com>. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 Franke R, Selent D, Börner A. *Chem Rev*, 2012, 112: 5675–5732
- 2 Weiß A, Munoz M, Haas A, Rietzler F, Steinrück HP, Haumann M, Wasserscheid P, Etzold BJM. *ACS Catal*, 2016, 6: 2280–2286
- 3 Ke Z, Zhang Y, Cui X, Shi F. *Green Chem*, 2016, 18: 808–816
- 4 Lv H, Wang W, Li F. *Chem Eur J*, 2018, 24: 16588–16594
- 5 Jayarathne U, Hazari N, Bernskoetter WH. *ACS Catal*, 2018, 8: 1338–1345
- 6 Liu Z, Yang Z, Ke Z, Yu X, Zhang H, Yu B, Zhao Y, Liu Z. *New J Chem*, 2018, 42: 13933–13937
- 7 Brennfürer A, Neumann H, Beller M. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 4114–4133
- 8 Dai X, Wang B, Wang A, Shi F. *Chin J Catal*, 2019, 40: 1141–1146
- 9 Wang Y, Chen B, Liu S, Shen X, Li S, Yang Y, Liu H, Han B. *ChemCatChem*, 2018, 10: 5124–5127
- 10 Zhang L, Han Z, Zhao X, Wang Z, Ding K. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 6186–6189
- 11 Yang Z, Chen H, Li B, Guo W, Jie K, Sun Y, Jiang DE, Popovs I, Dai S. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 13763–13767
- 12 Ren X, Zheng Z, Zhang L, Wang Z, Xia C, Ding K. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 310–313
- 13 Zhang Y, Wang J, Zhu H, Tu T. *Chem Asian J*, 2018, 13: 3018–3021
- 14 Zhang P, Gong Y, Li H, Chen Z, Wang Y. *Nat Commun*, 2013, 4: 1593
- 15 Luo X, Zhang H, Ke Z, Wu C, Guo S, Wu Y, Yu B, Liu Z. *Sci China Chem*, 2018, 61: 725–731
- 16 Jiang A, Zhang B, Xue Y, Cheng Y, Li Z, Hao J. *Micropor Mesopor Mater*, 2017, 248: 99–107
- 17 Fulignati S, Antonetti C, Licursi D, Pieraccioni M, Wilbers E, Heeres HJ, Raspolli Galletti AM. *Appl Catal A-Gen*, 2019, 578: 122–133
- 18 Zeng S, Zhang X, Bai L, Zhang X, Wang H, Wang J, Bao D, Li M, Liu X, Zhang S. *Chem Rev*, 2017, 117: 9625–9673
- 19 Wang S, Wang X. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 2308–2320
- 20 Zhao Y, Wu Y, Yuan G, Hao L, Gao X, Yang Z, Yu B, Zhang H, Liu Z. *Chem Asian J*, 2016, 11: 2735–2740
- 21 Wu Y, Zhao Y, Li R, Yu B, Chen Y, Liu X, Wu C, Luo X, Liu Z. *ACS Catal*, 2017, 7: 6251–6255
- 22 Wang H, Zhao Y, Ke Z, Yu B, Li R, Wu Y, Wang Z, Han J, Liu Z. *Chem Commun*, 2019, 55: 3069–3072
- 23 Wu Y, Zhao Y, Wang H, Yu B, Yu X, Zhang H, Liu Z. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 6333–6339

- 24 Mao JX, Steckel JA, Yan F, Dhumal N, Kim H, Damodaran K. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 1911–1917
- 25 Ding Y, Sun X, Zhang L, Mao S, Xie Z, Liu ZW, Su DS. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 231–235

Ionic liquid promoted N-formylation of amines with CO₂/H₂ over Ru/C

Yunyan Wu^{1,2}, Yanfei Zhao¹, Ruipeng Li^{1,2}, Huan Wang^{1,2}, Zhimin Liu^{1,2*}

¹ Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author (email: liuzm@iccas.ac.cn)

Abstract: N-formylation of amines with CO₂/H₂ is a green route to access N-formamides, which has been explored extensively in recent years. In this article, a heterogeneously catalytic system, “Ru/C+[Bmim][OAc]” was designed to catalyze the N-formylation of amines including primary, secondary and aryl amines under mild conditions, which afforded a series of N-formamides in good to excellent yields at 100 °C and 8 MPa (CO₂:H₂=3:5) without any additives. Detailed study indicates that [Bmim][OAc] plays multiple roles in the reaction process with activating amines through H-bonding interaction and modifying the Ru nanoparticles to improve their activities.

Keywords: CO₂, amines, N-formylation, ionic liquids, Ru/C

doi: [10.1360/SSC-2019-0150](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0150)