

催化合成亚胺的研究进展

盖浩诚¹, 黎祥¹, 李赵鑫¹, 刘大伟^{1,2,3*}, 徐龙^{1,2,3}, 马晓迅^{1,2,3}

(1. 西北大学 化工学院, 陕西 西安 710127; 2. 碳氢资源清洁利用国际科技合作基地, 陕西 西安 710127; 3. 陕北能源先进化工利用技术教育部工程研究中心, 陕西 西安 710127)

摘要: 亚胺作为重要的有机含氮中间体, 广泛应用于医药和精细化学品合成等领域。近年来, 亚胺合成的催化剂制备一直是研究热点, 目前已经开发了许多高效、低成本的催化剂用于催化合成亚胺反应。该文对醇胺氧化和伯胺偶联合成亚胺过程的催化剂进行了分类综述, 简要介绍了均相催化剂; 详细讨论了多相催化剂的类型、催化性能以及相应的催化机理; 并对均相和多相催化剂的性能调控进行简要总结, 在均相催化体系中, 通过改变中心离子、配体的种类和数量或对催化剂进行修饰可以实现该类催化剂的性能调控; 而对于多相催化体系, 可以通过调控催化剂氧空位浓度、改变催化剂结构(电子结构、几何结构、物理结构等)或引入其他元素等方式对催化剂进行性能调控; 最后, 对该研究可能面临的机遇和挑战进行了展望, 以期为今后可控制备高性能合成亚胺的催化剂提供参考。

关键词: 催化; 亚胺合成; 醇胺氧化偶联; 伯胺自偶联; 催化机理; 性能调控

中图分类号: TQ426; TQ226.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2026) 02-0233-12

Advances in catalytic synthesis of imines

GAI Haocheng¹, LI Xiang¹, LI Zhaoxin¹, LIU Dawei^{1,2,3*}, XU Long^{1,2,3}, MA Xiaoxun^{1,2,3}

(1. School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710127, Shaanxi, China; 2. International Science & Technology Cooperation Base of MOST for Clean Utilization of Hydrocarbon Resources, Xi'an 710127, Shaanxi, China; 3. Chemical Engineering Research Center of the Ministry of Education for Advanced Use Technology of Shanbei Energy, Xi'an 710127, Shaanxi, China)

Abstract: Imines, important nitrogen-containing organic intermediates, play a crucial role in various fields, including pharmaceuticals and fine chemical synthesis. In recent years, the preparation of catalysts for imine synthesis has become a focal area of research, with a multitude of efficient and economical catalysts developed for this purpose. In this article, a comprehensive classification and overview on catalysts employed in the synthesis of imines through oxidative reactions of amino alcohols and coupling reactions of primary amines was provided, with a brief introduction to homogeneous catalysts. The types of heterogeneous catalysts, their catalytic performance, and the corresponding catalytic mechanisms was then discussed in detail. Furthermore, the performance tuning on both homogeneous and heterogeneous catalysts was briefly summarized. In homogeneous catalytic systems, the performance of catalysts could be regulated by varying the types and amounts of central ions and ligands, or through modifications to the catalysts themselves. In contrast, for heterogeneous catalytic systems, catalyst performance could be finely adjusted by regulating the concentration of oxygen vacancies, modifying the catalyst's structural properties (such as its electronic, geometric, and physical structures), and incorporating additional elements. Finally, an outlook on the potential opportunities and challenges associated with this research was presented, aiming to serve as a reference for the controllable preparation of novel and high-performance catalysts for imine synthesis in the future.

收稿日期: 2024-12-16; 定用日期: 2025-02-10; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240938

基金项目: 陕西省创新能力支撑计划项目(2024RS-CXTD-53、2024ZC-KJXX-096); 陕西省重点研发计划项目(2022QCY-LL-69); 西安市科技计划项目(24GXFW0089)

作者简介: 盖浩诚(2001—), 男, 硕士生, E-mail: 884769066@qq.com。联系人: 刘大伟(1989—), 副教授, E-mail: dwliu@nwu.edu.cn。

Key words: catalysis; imine synthesis; oxidative coupling of alcohol amine; primary amine self-coupling; catalytic mechanism; performance regulation

在化学工业中, 催化剂的应用极为广泛, 覆盖了约 90% 的反应过程。尽管催化化学领域在过去的一个多世纪已取得显著进展, 但新型催化剂的开发对于推动精细化学品及大宗化学品等领域的进一步发展仍至关重要。亚胺作为含有碳氮双键 ($C=N$) 的有机中间体^[1-2], 在精细化学品中占据重要的地位, 其 $C=N$ 键具有较高的反应活性, 因此, 亚胺及其衍生物在医药、染料合成、电化学储能、航空航天以及涂层材料等多个领域均有重要的应用^[3-6]。例如: BIRADAR 等^[3]研究证明, 二烯酰亚胺具有作为高能量密度有机电极材料的潜力, 其衍生物在各种储能系统中也有广泛的应用; HICYILMAZ 等^[4]研究表明, 聚酰亚胺作为一种高性能聚合物, 具有稳定性好和机械强度高特点, 能够以不同形式(薄膜、纤维、膜、泡沫等)用于航空航天、医疗和电子设备、传感器等高科技领域, 同时由于其良好的黏附力和透明性, 其薄膜同样适用于涂层领域。

由于亚胺及其衍生物具有广阔的应用前景, 其合成反应成为近年来精细化工领域的研究热点。除了传统的光、热催化^[5-6]外, 近年来新兴的微波辐射法^[7-8]、天然酸催化法^[9-10]、超声法^[11-12]、机械力合成法^[13-14]等绿色合成方法也被用于合成亚胺, 这些方法具有反应条件温和、环境友好等优点, 但在实际工业应用中面临工艺复杂、设备要求高等诸多挑战, 因此还停留在实验室研究阶段。以往合成亚胺的策略主要依赖于羰基化合物与胺的缩合反应, 但该过程通常需要酸性介质的协助, 并会使用有害试剂或产生有毒副产物, 不符合绿色化学的要求; 胺的氧化脱氢也可以直接合成亚胺^[15-17], 但会产生副产物, 导致亚胺的选择性较低, 且后续的产物分离与纯化步骤增加了工艺的复杂性和整体生产成本。与之相比, 醇胺氧化偶联和伯胺自偶联制备亚胺被认为是合成亚胺的理想策略^[18-22], 其反应过程示意图如图 1 所示。

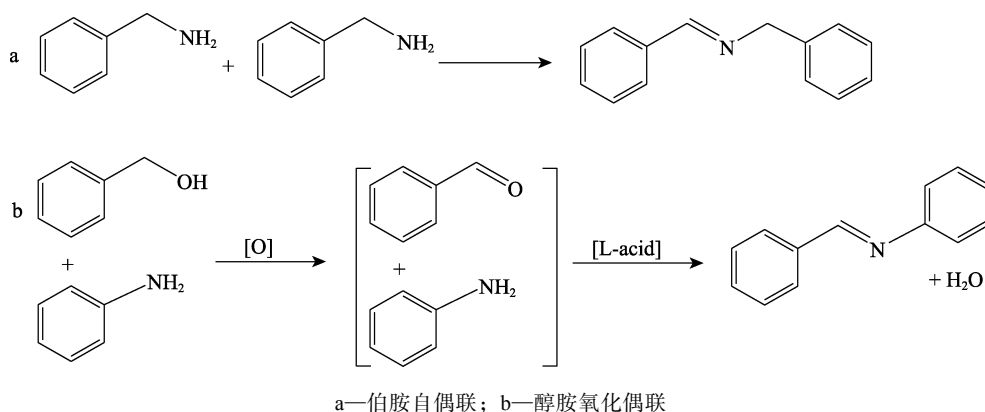


图 1 亚胺反应过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of reaction process of imine

伯胺自偶联反应通常以苄胺为反应物, 生成对应的亚胺类产品(图 1a), 该过程以 O_2 为氧化剂、环境友好的水为溶剂, 避免了有机溶剂的使用^[23]; 醇胺氧化偶联反应通常以低成本、易获得的醇为反应物, 在氧化后得到醛类中间物, 随后与苄胺发生醛胺缩合反应, 得到相应的亚胺类产品(图 1b)。该过程具有环境友好、原子经济性高和反应速度快等优点, 同时副产物只有水^[24-25]。在合成亚胺的研究中, 由于反应过程涉及氧化、脱水等步骤, 要提升反应收率, 关键在于开发新型、高效的催化剂。

本文主要综述近年来醇胺氧化偶联和伯胺自偶联反应合成亚胺过程中所使用的催化剂, 对均相催化剂进行简要讨论, 并着重对多相催化剂的结构、

类型以及催化机理等进行详细阐述, 同时对均相催化剂和多相催化剂的性能调控进行梳理。

1 均相催化剂

在过去的几十年里, 均相催化剂发展迅速, 尤其是在制药、聚合物等领域。均相催化剂与反应物处于同一相态, 通常是可溶性分子与反应物结合生成中间络合物, 该络合物再与另一反应物生成所需产物。该类催化剂在合成亚胺的反应中发挥着重要的作用, 以下将重点介绍贵金属和非贵金属配合物均相催化剂在合成亚胺反应中的应用。

1.1 贵金属配合物

贵金属催化剂具有良好的催化活性、高选择性

等优势, 因此, 可将贵金属, 如钌 (Ru)、铱 (Ir)、钯 (Pd) 等^[26-28]作为中心离子, 形成相应的配合物用于催化该反应。2018 年, RAY 等^[26]开发了一种钌基催化剂 (Cat.1, 图 2a), 研究表明, 这种带有 1,10-菲罗啉 (phen) 配体的钌氢化物可在 2,2,6,6-四甲基-1-哌啶酮 (TEMPO) 和 O₂ 的环境中, 使伯胺自偶联生成亚胺。随后, SARANYA 等^[27]提出了硫醇桥联的双核芳烃钌配合物 (Cat.2, 图 2b), 该配合物作为生态友好型催化剂, 在常温、常压条件

下更容易以醇、胺为原料合成理想的亚胺。除 Ru 以外, Ir 基络合物也常被用来催化该反应, 2020 年, FAN 等^[28]以半夹心铱络合物 (Cat.3, 图 2c) 为催化剂, 在 O₂ 气氛下将伯胺氧化为亚胺, 当催化剂摩尔分数为 0.5% 时, 亚胺的收率可达 93%。尽管贵金属配合物的催化性能优异, 但其价格昂贵且不易得, 限制了其大规模的工业应用。因此, 如何将该类催化剂中贵金属的使用量降低或找到替代贵金属的材料, 将是未来面临的挑战。

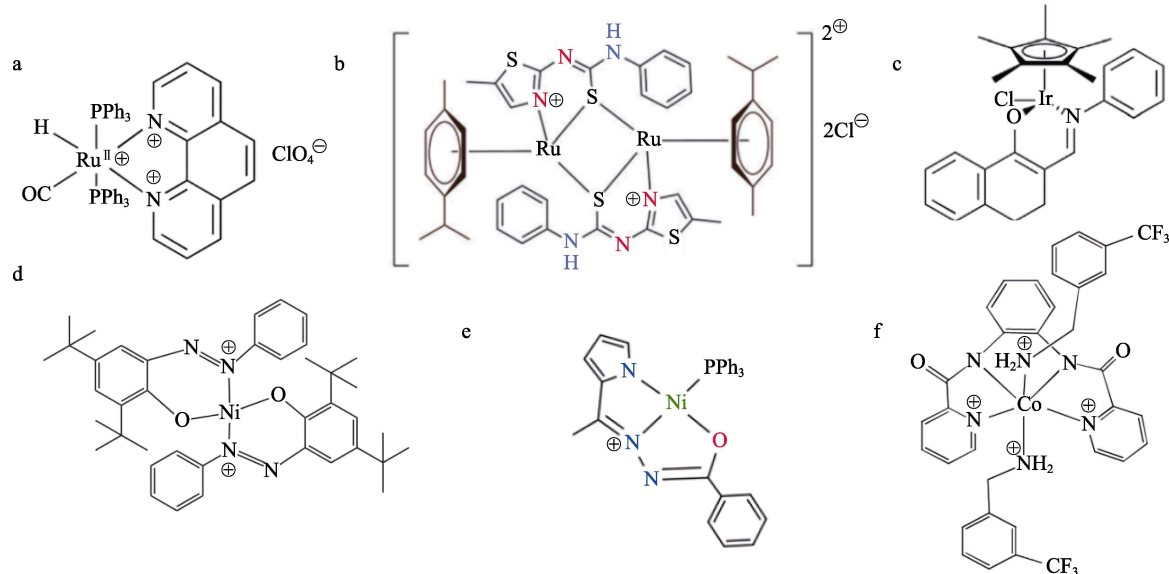


图 2 催化剂结构: Cat.1 (a)^[26]; Cat.2 (b)^[27]; Cat.3 (c)^[28]; Cat.4 (d)^[30]; Cat.5 (e)^[31]; Cat.6 (f)^[32]
Fig. 2 Catalyst structure: Cat.1 (a)^[26]; Cat.2 (b)^[27]; Cat.3 (c)^[28]; Cat.4 (d)^[30]; Cat.5 (e)^[31]; Cat.6 (f)^[32]

1.2 非贵金属配合物

近年来, 非贵金属配合物催化合成亚胺的研究取得了较大的进展, 开发了许多廉价金属, 如 Cu、Fe、Co 和 Ni 等催化剂^[2,29]。2019 年, BAINS 等^[30]合成了一种由偶氮-酚酸作为配体的镍基催化剂 (Cat.4, 图 2d), 其能够高效催化以不同醇胺为底物的氧化偶联反应。同时, 提出相应的催化机理: 偶氮配体可以储存醇氧化时产生的氢, 并将其重新传递给原位生成的亚胺键, 从而实现胺的 *N*-烷基化。此外, BALAMURUGAN 等^[31]将 NNO 钳形镍配合物 (Cat.5, 图 2e) 用于催化醇胺氧化偶联反应, 其能够有效合成亚胺, 亚胺收率可达 90% 左右。除了镍金属催化剂以外, 钴金属也可作为活性中心。2018 年, HAZRA 等^[32]以水溶性钴络合物为催化剂 (Cat.6, 图 2f)、空气为氧化剂、水为溶剂, 室温下成功将伯胺转化为相应的亚胺, 收率高达 96%, 并且该催化剂在制备时使用无毒配体, 具有制备过程简单、优异的水溶性和可重复利用的特点。

在合成亚胺过程中, 开发非贵金属催化剂是重

要的研究方向, 但该催化体系也暴露出许多不足, 如催化剂添加量较大、产物分离困难导致设备成本和能源消耗增加、难以满足连续化生产等。同时该类催化剂的热稳定性较差、使用寿命相对较短, 往往初始活性越高的催化剂, 其失活速度也越快。

1.3 均相催化剂性能调控

均相催化剂一般是通过中心离子与配体形成配合物的形式来进行催化的。要实现均相催化剂性能的调控, 可从以下几个方面入手。首先, 通过调整中心离子的种类, 或是改变配体的种类和数量来改变催化剂的电子结构和几何构型, 从而实现催化剂性能的调控。例如: Cat.2 通过改变中心离子的数量, 由单金属转变为双金属催化体系, 这种双金属催化体系引入了新的优化参数, 如催化剂的核性以及两种金属活性位点和配体之间的协同合作, 同时改变相关配体的空间和电子性质, 也可微调双金属体系的性能; 其次, 还可通过对催化剂进行修饰来调控其性能, 如引入一些能与反应物发生相互作用的特定官能团, 使其反应路径发生改变, 从而实

现调控的目的。

由于均相催化剂可溶于反应物质,使得分子扩散不受相界面的影响,不存在多相催化剂的表界面不均一和内扩散的问题。因此,催化剂一般具有较高的选择性和活性,通常该类催化剂的反应条件较为温和、副反应少、易于控制。总体来看,均相催化剂在基础研究和工业化应用方面已经取得了较大的进展,但因均相催化剂与反应物互溶,使得该类催化剂和产品在分离回收时较为困难,生产成本大。

2 多相催化剂

多相催化是指在不同相界面上实现的反应过程^[33],多相催化剂通常为固体,可分为绝缘体、半导体和导体。绝缘体包括金属氧化物、硅铝酸盐、沸石等;半导体包括氧化物和硫化物;而导体包括金属和合金。相较于均相催化剂,多相催化剂易与反应体系分离、可实现连续化操作,因此受到广泛关注。

2.1 氧化物催化剂

氧化物是亚胺合成反应中十分常见的多相催化剂,通常该类催化剂成本较低、用途广泛、结构稳定、具有较高的选择性和丰富的氧空位(OV),如Mo、Ce、Co、Fe、Mn等氧化物^[34-42]都可作为醇胺氧化偶联或伯胺自偶联反应的催化剂,同时都具有较高的催化活性。

2.1.1 Co基

在Co基氧化物的众多形态中,Co₃O₄因其卓越的氧气储存与释放性能而被广泛关注。然而,在高温条件下,Co₃O₄倾向于发生热还原过程,从而转变为价态较低的CoO。并且钴金属的成本较高,因此常用于与其他金属复合,或对其他金属进行改性,从而提高其在催化过程中的综合利用价值。例如:HUANG等^[34]以草酸为沉淀剂,采用共沉淀法制备了具有分层结构的MnCo₂O₄-500纳米棒,其对苯甲醇和苯胺催化合成*N*-亚苄基苯胺的效果最佳,产物选择性高达95.4%。在该催化反应过程中,Co³⁺和Mn³⁺优先接受苯甲醇的电子,然后,Co²⁺和Mn²⁺将得到的电子进行传输,当催化剂中Mn²⁺/Mn³⁺和Co²⁺/Co³⁺的比例发生变化时,催化剂接收或传输电子的能力也随之变化。当这两个氧化还原电对同时达到平衡,即Mn²⁺/Mn³⁺的物质的量比(1.36:1)和Co²⁺/Co³⁺的物质的量比(1.35:1)相近时,双金属之间产生最佳的协同效应,制备的MnCo₂O₄纳米棒表现出最佳的催化性能。

2.1.2 Mo基

Mo基氧化物一般以Mo—O八面体或四面体为

基本结构单元,形成链状或网状结构。Mo基氧化物中常见的是MoO₂,其具有耐高温、强度高、导电性能好等特点,同时,Mo⁴⁺的催化活性较高。例如:2023年,CHANG等^[35]通过葡萄糖水热法,成功制备了具有缺陷的MoO₂/C纳米球,将其与碳质材料紧密结合,形成清晰的无序区域和独特的界面微观结构,碳质材料的原位引入使得MoO₂的表面发生重构,从而引入了丰富的表面OV。在101.325 kPa和可见光照射下,富含表面氧空位的碳基材料修饰MoO₂纳米球(MoO₂/C-OV)性能是纯MoO₂纳米球的10倍,且具有99%的亚胺选择性。该催化剂的催化机理(图3a)是:MoO₂/C-OV表面的OV在空气中收集大量的O₂分子,在可见光照射下,MoO₂/C-OV光催化剂产生电子和空穴,光生电子迅速转移到带正电荷的催化剂表面OV上,使收集到的O₂分子被还原为超氧阴离子自由基(•O₂⁻)。产生的空穴(h⁺)从体相转移到表面,将大部分•O₂⁻氧化成单线态氧(¹O₂)。此外,吸附的苯胺通过光生空穴发生氧化,形成胺自由基阳离子,随后被¹O₂和•O₂⁻活化,形成亚胺中间体(RCH=NH)和H₂O₂,最终与另一分子的亚胺中间体反应,生成对应的亚胺产物。

2.1.3 Mn基

ZOU等^[36]合成了具有丰富Mn³⁺位点和高氧缺陷的单晶MnOOH纳米管。以O₂为氧化剂,在没有任何其他添加剂的低温条件下,该催化剂实现了对苯胺自偶联反应的高选择性。如图3b所示,该催化剂的催化机理是:表面丰富的Mn³⁺为苯胺吸附提供了充足的活性位点(过程I),随后Mn³⁺被还原为Mn²⁺(过程II),丰富的氧缺陷通过促进晶格氧的流动性显著提高了该催化剂活性(过程III)。

Mn基氧化物的毒性小、价格低廉、价态丰富,同时具有充足的OV,常被用于催化合成亚胺。DUTTA等^[37]以可重复利用的*meso*-Mn₂O₃为催化剂、空气为氧化剂,在没有贵金属和其他添加剂的温和条件下,可以高效催化伯胺自偶联反应合成亚胺,产物选择性和收率最高可达99%。*meso*-Mn₂O₃催化该反应的机理为(图3c):Mn³⁺的氧化性使苯胺形成自由基,该自由基与另一分子苯胺偶联形成中间体**4**(具有3e⁻σ键的化合物),通过质子和电子的连续丢失形成中间体**6**(1,2-二苯胂),而中间体**6**再次经历上述步骤,最终生成目标产物。

由此可见,锰类化合物在催化合成亚胺反应时,大多是利用氧化还原对(Mn³⁺/Mn²⁺)和其丰富的OV来确保该类催化剂高效的催化活性。

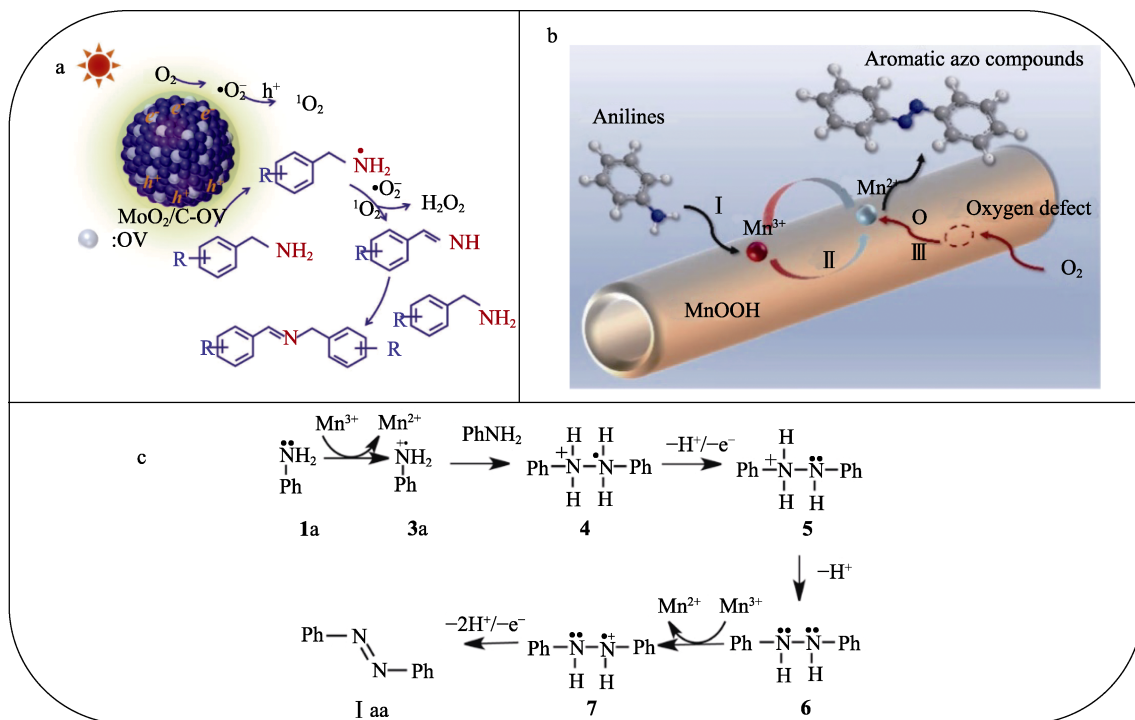


图 3 催化机理示意图: MoO₂/C-OV 催化苄胺自偶联反应 (a)^[35]; 单晶 MnOOH 纳米管催化苯胺氧化偶联反应 (b)^[36]; meso-Mn₂O₃ 催化伯胺自偶联反应 (c)^[37]

Fig. 3 Schematic diagram of catalytic mechanisms: MoO₂/C-OV catalyzed benzylamine self-coupling reaction (a)^[35]; Single-crystal MnOOH nanotubes catalyzed aniline oxidative coupling reaction (b)^[36]; meso-Mn₂O₃ catalyzed primary amine self-coupling reaction (c)^[37]

2.1.4 Fe 基

常见的 Fe 基氧化物有 Fe₂O₃、Fe₃O₄、FeO 等, 其具有成本低、储氧能力高、易回收、机械强度高、稳定性好、环保无毒、不易发生积炭等优点。同时由于 Fe 存在多种价态, 可发生多种氧化还原反应。例如: GENG 等^[38]研究发现, 在温和反应条件下, *c*-Fe₂O₃ 颗粒的性能明显优于 *α*-Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄, 原因在于, *c*-Fe₂O₃ 特殊的反尖晶石结构使其具有较强的 O₂ 活化能力, 从而增强了催化合成亚胺的反应活性, 并且该催化剂易通过磁性从反应混合物中分离回收。结合实验数据和理论计算, 验证了 *c*-Fe₂O₃ 具有在 Fe 和 O 物种之间进行电荷转移的特性, 可激活分子 O₂ 形成 O₂⁻ 或 O₂²⁻ 物种, 而这些氧物种有利于醇胺氧化偶联反应, 这也是 *c*-Fe₂O₃ 的活性高于其他铁氧化物的原因。

2.1.5 Ce 基

Ce 基氧化物中最常见的是 CeO₂, 具有酸碱双功能、高储放氧能力、大比表面积、高稳定性等特点, 已被广泛用于催化合成亚胺的反应。CeO₂ 属于典型的萤石立方结构, Ce³⁺ 和 Ce⁴⁺ 之间相互转化使晶体结构中容易形成 OV, OV 浓度的增加使氧迁移速率提高、催化性能更好^[39]。2019 年, LONG 等^[40]以 SiO₂ 为硬模板, 成功制备了分散性和结晶性良好、球形形貌均匀的介孔空心 CeO₂ 微球 (mh-CeO₂),

该催化剂在苯胺和苯甲醇合成亚胺的反应中表现出优异的催化活性、选择性和稳定性, 这归因于其超大的比表面积 (486.37 m²/g) 及介孔孔道 (3 nm) 的中空结构。

提高 CeO₂ 的氧化还原性是高效催化醇胺氧化偶联合成亚胺反应的关键。为进一步探究催化机理 (图 4a)^[41], TAMURA 等^[42]结合动力学和光谱研究, 提出了 CeO₂ 表面催化合成亚胺的反应机理 (图 4b): (i) 苯甲醇在 CeO₂ 上解离吸附后, 形成醇氧化物吸附体和质子; (ii) 苯甲醇吸附体在 CeO₂ 晶格氧的作用下氧化脱氢生成苯甲醛吸附体, 同时 Ce⁴⁺ 被还原成 Ce³⁺; (iii) 苯甲醛吸附体与苯胺发生亲核加成反应, 生成氨甲酰苯胺吸附体; (iv) 氨甲酰苯胺吸附体脱水生成相应的亚胺和水; (v) 最后, Ce³⁺ 被空气中的 O₂ 氧化为 Ce⁴⁺, 完成了 CeO₂ 催化剂的再生。根据反应机理, 仲醇的反应活性低于伯醇, 因为使用仲醇时, CeO₂ 的立体阻碍作用使得对应醇吸附体很难形成, 因此, 吸附体浓度降低导致该反应活性降低。

醇胺氧化偶联反应过程中常见的金属氧化物类型, 反应条件、催化性能如表 1 所示。该类催化剂通常具有较多的 OV、较好的储放氧能力和稳定性等, 这些特点使得氧化物催化剂被广泛用于催化合成亚胺。

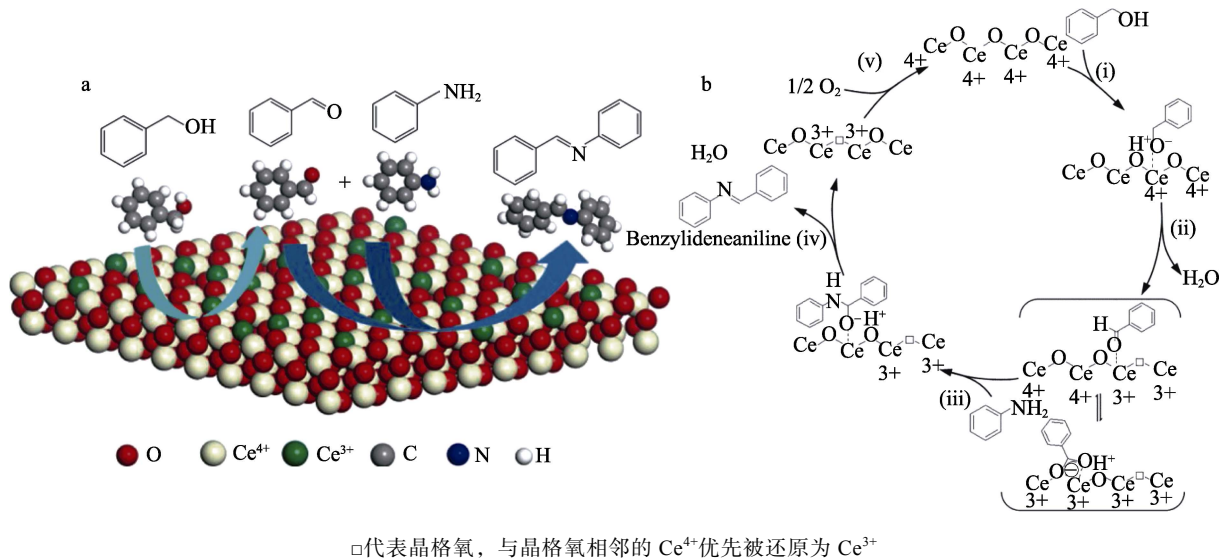


图 4 CeO₂ 催化醇胺氧化偶联反应简单机理示意图 (a)^[41]; CeO₂ 催化醇胺氧化偶联反应机理示意图 (b)^[42]
 Fig. 4 Schematic diagram of simple mechanism of CeO₂-catalyzed alcohol amine oxidation coupling reaction (a)^[41]; Schematic diagram of CeO₂-catalyzed alcohol amine oxidation coupling reaction mechanism (b)^[42]

表 1 氧化物催化剂的反应条件、催化性能
 Table 1 Reaction conditions and catalytic properties of oxide catalysts

催化剂	溶剂	氧化剂	温度/K	压力/MPa	时间/h	转化率/%	收率/%	选择性/%	R ^① /[mmol/(g·h)]	参考文献
MnCo ₂ O ₄ -500	甲苯	O ₂	353	1.0	12	97.8	—	95.4	1.164	[34]
MoO ₂ /C-OV(光照)	乙腈	空气	293	0.1	3.5	95	—	99	1.742	[35]
meso-Mn ₂ O ₃	甲苯	空气	383	0.1	12	99	—	99	1.238	[37]
单晶 MnOOH 纳米管	甲苯	O ₂	333	0.5	8	99	—	99	1.547	[36]
c-Fe ₂ O ₃	甲苯	空气	353	0.1	8	—	98.9	—	0.412	[38]
Cu-Fe(3) HT-300	对二甲苯	无	436	0.1	24	99	—	88	0.454	[39]
mh-CeO ₂	均三甲苯	空气	333	0.1	12	99	—	98	4.125	[40]

①为反应活性，基于催化剂质量，下同；“—”代表文献中未提供相应数据，下同。

氧化物催化剂虽然有上述优点，但易失活，从而降低催化剂的使用频率、增加生产成本，并且这类催化剂制备过程中会产生对环境和人身安全有危害的毒性气体。因此，如何提升氧化物催化剂的抗失活能力、解决制备过程中所带来的环境问题，将会是该类催化剂走向工业化应用所需克服的难题。

2.2 负载型催化剂

作为一类重要的多相催化剂，负载型催化剂在许多工业应用中具有举足轻重的地位^[43-44]。针对亚胺合成反应，本节从活性组分与载体的角度进行分类综述，探讨催化剂反应性能及相应的催化机理。

2.2.1 活性组分

负载型催化剂一般是由活性中心和载体组分构成，活性中心大部分是金属单质或金属氧化物，例如：Rh、Ru、Fe、Ni、Co、CuO、MnO₂ 等^[45-46]。活性中心均匀分布在载体上，可大大提升催化剂的性能，同时，其在载体上的负载量也会对催化剂的性能产生影响。例如：LYU 等^[45]提出一种由金属助

剂 Rh 介导的光催化过程，将 Rh 负载在 TiO₂ 上形成催化剂 Rh/TiO₂，其促进了光催化醇脱氢生成醛和分子氢，导致醛与苯胺快速缩合生成亚胺，该催化剂在催化合成亚胺反应时具有较高的稳定性和较宽的底物适应范围。GHIAI 等^[46]使用 Fe₃O₄ 磁性纳米颗粒作为硬模板，合成了多孔聚磺酰胺三嗪胍 (PGTSA)，随后将 NiCl₂ 负载在其表面合成了一种催化剂。该催化剂对苯胺自偶联合成亚胺反应具有较高的催化活性和选择性，亚胺的收率可达 93%。其催化机理如图 5a 所示：苯胺在碱性条件下与 Ni (L) 配位形成中间体 A；之后，随着中间体 A 的 β-H 逐渐消去，形成醛亚胺中间体和氢化物中间体 B，得到的醛亚胺与 RNH₂ 发生缩合反应，生成相应的亚胺产物。

2.2.2 载体

对于负载型催化剂而言，除了选择合适的活性组分外，载体的选择也至关重要。一方面活性组分能够在载体上均匀分散以提高金属的利用率；另一

方面, 载体能够提供合适的孔道结构和较大的比表面积, 有利于反应物分子的传质, 同时具有一定形状的载体还可以增强催化剂的机械强度。因此, 在选定活性中心后, 寻找与其适配的载体尤为重要, 也是影响催化剂性能的重要因素。通常, 催化剂载体包括多孔碳、金属氧化物、分子筛、氧化硅等。其中, 多孔碳材料具有发达的孔隙结构、大的比表面积、可控的形貌、良好的化学和热稳定性等, 在催化、吸附等领域有着广泛应用。LU 等^[47]将不同的金属负载在三维大孔碳载体上, 得到一系列催化剂, 其中, 3D Fe-600-800 催化剂对苄胺无溶剂氧化偶联合成亚胺的催化性能最佳。通过分析活性氧化物

种, 提出了该催化剂表面的反应机理 (图 5b): 首先, 通过 Fe-N₃ 位点与 Fe/Fe₃C 纳米颗粒之间的协同作用, 激活苄胺和分子氧, 产生相应的阳离子胺自由基和 ¹O₂; 然后, 高活性的 H₂O₂ 通过铁诱导的 Fenton-like 反应被分解成 ·OH, 直接将底物氧化为 PhCH=NH, 生成的亚胺中间体通过两种途径转化为相应的亚胺产物, 即水解中间体苯甲醛缩合 (途径 B) 或底物与 PhCH=NH 直接偶联生成氨基中间体, 然后释放 NH₃ (途径 A), 最终获得目标化合物。但由于 GC-MS 检测结果仅含有苯甲醛副产物, 因此, 3D Fe-600-800 催化的苄胺氧化偶联反应主要通过途径 B 进行。

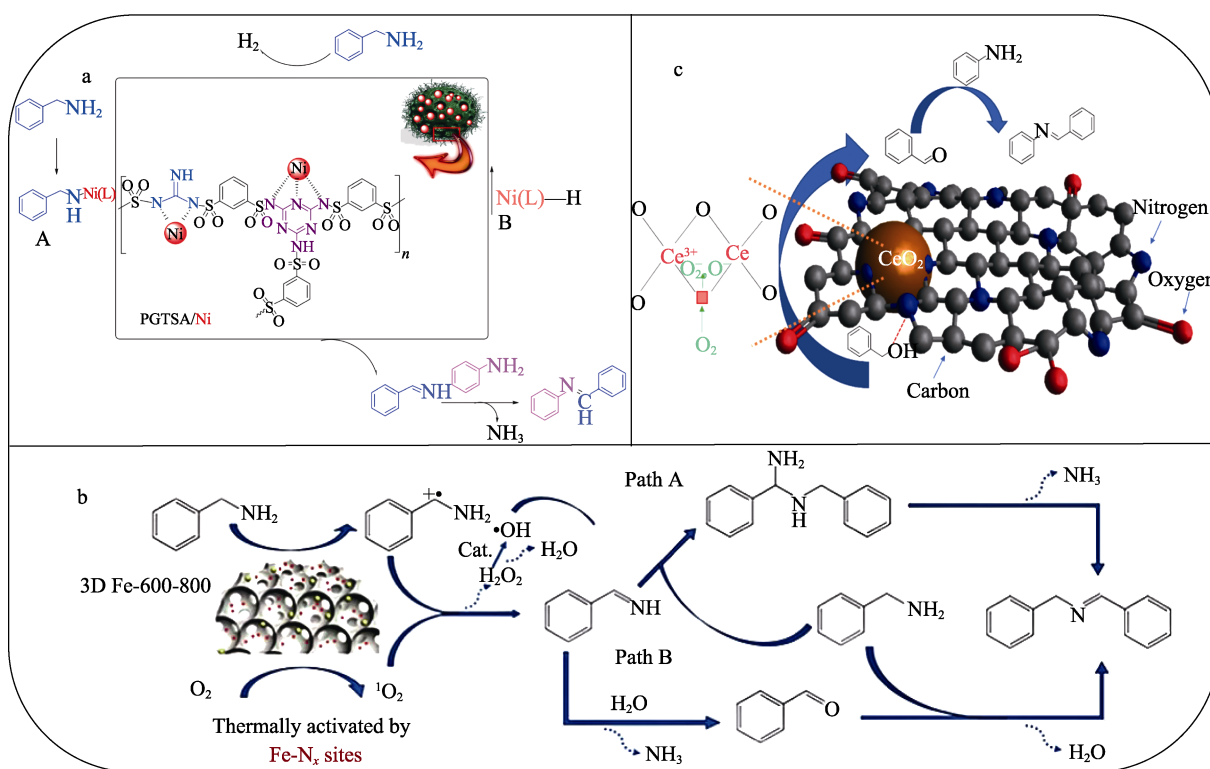


图 5 催化机理示意图: PGTSA/Ni 催化苄胺自偶联反应 (a)^[46]; 3D Fe-600-800 催化苄胺氧化偶联反应 (b)^[47]; CN-*meso*/CeO₂ 催化醇胺氧化偶联反应 (c)^[49]

Fig. 5 Schematic diagrams of catalytic mechanisms of PGTSA/Ni-catalyzed benzylamine self-coupling reaction (a)^[46], 3D Fe-600-800 catalyzed benzylamine oxidative coupling reaction (b)^[47] and CN-*meso*/CeO₂ catalyzing the oxidative coupling reaction of alcohol amine (c)^[49]

此外, 碳载体与活性金属之间较弱的相互作用易导致催化剂稳定性差, 而对材料表面细微的结构修饰可以有效改变其催化性质, 因此, 碳载体的杂原子, 如 B、P、F 或 S 等的掺杂是调整活性 (金属) 位点的固有反应性能的有效策略。例如: XU 等^[48]通过对钒 (V) 基金属有机骨架材料 (MOF) 改性修饰, 成功将单原子 V 负载在 N 掺杂多孔碳结构 (V-N-C) 中, 其中, V-N-C-600 (裂解温度为 600 °C) 具有孤立的单原子 V-N₄ 位点和多级孔道结构, 在催化苄胺自偶联合成亚胺过程中表现出优异的催化性

能, 转化率达 90%。OLIVEIRA 等^[49]使用可溶性淀粉作为碳前驱体, 合成了一组掺杂 N 的多孔碳材料, 并负载 CeO₂ 后获得 CeO₂/CN-*meso* 催化剂, 其苯甲醇转化率和亚胺的选择性均达到 99%; 机理研究表明 (图 5c), 吡啶 N 可作为苯甲醇的吸附点, 而 CeO₂ 纳米颗粒通过活化分子氧促进苯甲醇氧化成苯甲醛, 然后苯甲醛与苄胺反应生成相应的产物。由于具有较大的比表面积、良好的孔结构、丰富的 OV 以及低生产成本等特点, 氧化物不仅可作为活性中心, 更是工业反应中的重要载体, 如 TiO₂ 抗压

强度高、热稳定性好，是多相催化剂中常见的载体之一。MANDAL 等^[50]以介孔二氧化硅（SBA-15）封装的 TiO₂ 纳米颗粒作为负载 MnO_x 的载体，催化剂 MnO_x/TiO₂@SBA-15 在常压条件下以苯甲醇和苯胺为原料合成相应的亚胺。亚胺的收率随着 MnO_x 和 TiO₂ 负载量的变化而变化，最高可达 93%。可能的催化机理（图 6）是：氧分子吸附在 Mn³⁺ 位点上

产生 O²⁻ 物种，O²⁻ 物种吸附在 Ti⁴⁺ 位点上产生 Ti—O—O—物种。沉积在 TiO₂ 上的 MnO_x 物种使 MnO_x/TiO₂ 的接触面积最大，进一步促进了 Ti—O—O—物种的形成。在该反应中，苯甲醇作为反应物，—OH 基团在 Ti—O—O—物种的存在下被氧化，生成苯甲醛作为中间产物，该中间产物与苯胺反应生成相应的亚胺产物。

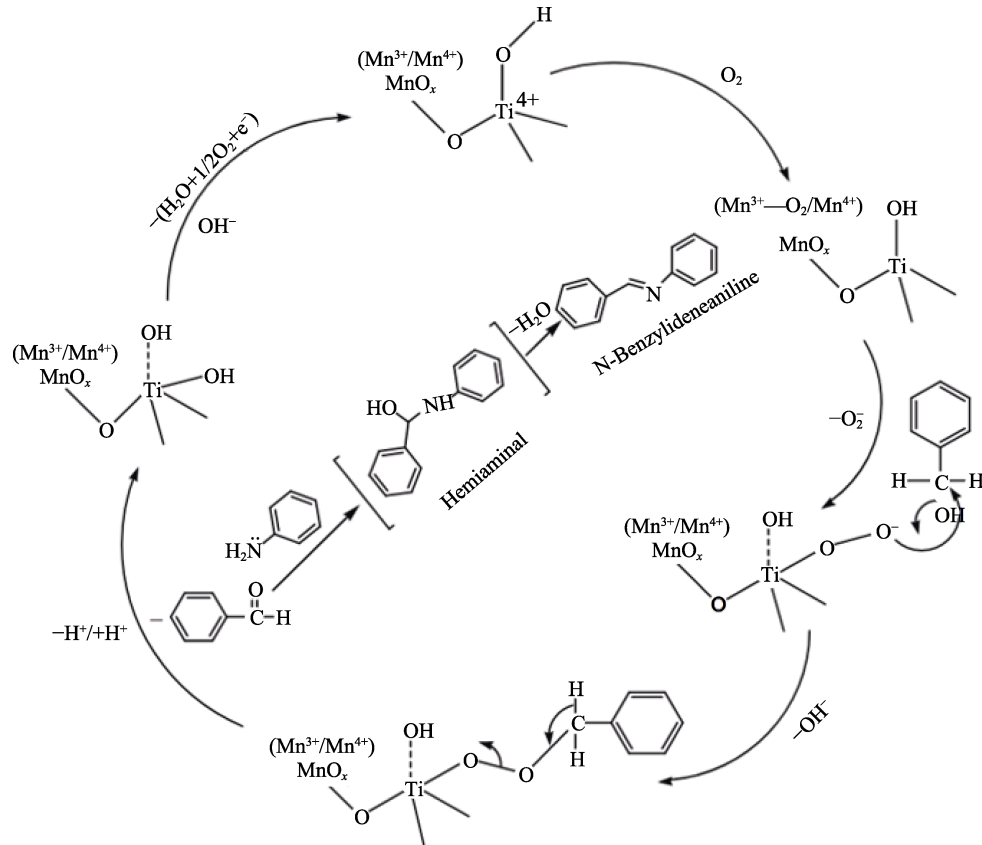


图 6 MnO_x/TiO₂@SBA-15 催化醇胺的氧化偶联反应机理示意图^[50]

Fig. 6 Schematic diagram of catalytic mechanism of MnO_x/TiO₂@SBA-15 catalyzed oxidative coupling reaction of alcohol amine^[50]

丰富的 OV 是金属氧化物普遍具备的特性，而 Al₂O₃ 表面还存在大量的酸性位点，因此其也是工业中常用的催化载体。CAO 等^[51]采用不饱和浸渍沉淀法，将 CeO₂ 负载在 γ-Al₂O₃ 球上，得到 uip-γ-Al₂O₃-CeO₂，并用于催化合成亚胺。在温和、无溶剂的条件下，uip-γ-Al₂O₃-CeO₂-500（煅烧温度为 500 °C）具有最佳的催化效果，亚胺的收率高达 97%，在经过 20 d 的连续循环后，亚胺的收率仍可达到 81%。该催化剂优异性能可归因于 γ-Al₂O₃ 丰富的酸性位点以及 CeO₂ 和 γ-Al₂O₃ 之间的协同效应。WU 等^[52]将 Au 纳米粒子负载在 Zn²⁺ 掺杂的 c-Al₂O₃ 上，得到活性、选择性和稳定性良好的非均相催化剂（Au/Zn_{0.02}Al₂O₃），将其用于催化伯醇和伯胺合成亚胺，并且在连续 5 次循环使用后仍有较好的活性。在制备过程中，Zn²⁺ 掺杂量和载体焙烧温度对催化剂本征活性的调控具有重要的影响，这与催化剂表面活

性物种和载体的酸碱性有关。表 2 总结了近年来研究报道中的负载型催化剂催化合成亚胺的反应条件及催化性能。该类催化剂的活性组分一般是活性较高的金属单质或氧化物，而载体能够提供活性组分的锚定位点和较大的比表面积。负载型催化剂的活性组分可均匀分散于载体上，不仅减少了活性组分，特别是贵金属的用量，达到降低成本的目的，还可以抑制活性组分烧结，使催化剂具有更高的寿命。因此，该类型催化剂在实际的工业应用中具有巨大的应用潜力。

2.3 其他类型催化剂

近年来，应用于催化合成亚胺反应的多相催化剂除上述的氧化物催化剂、负载型催化剂外，还有许多其他类型的催化剂，如钙钛矿、MOFs 及其衍生物等，这些催化剂具有独特的结构、极大的比表面积，因而具有优异的催化性能。

表 2 负载型催化剂的反应条件、催化性能
Table 2 Reaction conditions and catalytic properties of supported catalysts

催化剂	溶剂	氧化剂	温度/K	压力/MPa	时间/h	转化率/%	收率/%	选择性/%	$R/[\text{mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})]$	参考文献
Rh/TiO ₂	正己烷	无	273	0.1	24	96	—	90	40	[45]
PGTSA/Ni(<i>t</i> -BuOK)	均三甲苯	无	413	0.1	24	—	93	—	0.775	[46]
3D Fe-600-800	无	O ₂	383	0.1	18	99	98	98	16.775	[47]
V-N-C-600	甲苯	O ₂	383	0.1	12	99	99	99	2.063	[48]
CN- <i>meso</i> /CeO ₂	甲苯	无	353	0.1	8	99	—	99	1.547	[49]
MnO ₂ /TiO ₂ @SBA-15 质量分数 5% TiO ₂	甲苯	空气	333	0.1	24	96	93	97	0.4	[50]
uip- γ -Al ₂ O ₃ -CeO ₂ -500	无	O ₂	313	0.1	—	99	97	98	26.67	[51]
Au/Zn _{0.02} Al ₂ O ₃	甲苯	空气	333	0.1	8	99	99	99	1.547	[24]

2.3.1 钙钛矿

钙钛矿晶体具有原材料丰富、易于合成、价格低廉且结构独特的特点, 因此逐渐成为研究的热点, 被广泛应用于有机催化反应。2023 年, CHEN 等^[53]合成了 SrTiO₃ 截角菱形十二面体、棱截角立方体和立方体, 用于光催化苄胺自偶联反应合成亚胺。结果表明, 截角菱形十二面体的催化性能更佳, 在 390 nm 光照下, 以乙腈为溶剂, 实现了 *N*-苄叉苯胺的 100% 收率。这些多面体 SrTiO₃ 晶体价格低廉、易于制造, 在光催化有机转化方面具有巨大的应用优势。

2.3.2 MOFs

MOFs 材料具有优异的物理化学性质, 在众多领域具有广阔的应用前景, 也是非均相催化领域的研究热点。作为固体催化剂, 无论是单一 MOF 还是改性 MOFs, 都取得了令人瞩目的进展^[54]。这归因于其灵活坚固的骨架、规则的孔隙率、高孔容、易于合成等优点。该类催化剂对于合成亚胺反应也具有较好的催化活性。2024 年, HUANG 等^[55]提出在温和、光照条件下, 使用金属有机骨架 (MIL-125-NH₂) 选择性合成仲胺和亚胺的方法, MIL-125-NH₂ 催化剂具有合适的酸性, 快速的氧还原动力学, 以及对芳香族溴化物和生成水的优化吸附, 可以催化多种底物的转化。在黑暗条件下, 催化剂催化溴代物与伯胺直接脱卤缩合生成仲胺, 转化率和选择性分别为 94% 和 97%; 在光照条件下, MIL-125-NH₂ 将分子氧还原为氧自由基, 通过与胺的脱水偶联反应将溴化物转化为相应的醛中间体, 最后生成产物亚胺, 转化率、选择性分别达 99% 和 91%。随后, SOLEIMANI 等^[56]将金属有机骨架 MIL-125-NH₂ 与 Pt 配合物结合, 合成光催化剂 Pt@MOF, 并用于合成亚胺类反应, 表现出较高的活性和良好的稳定性。

2.4 多相催化剂性能调控

多相催化剂的结构和组成包括电子结构、化学状态和物理结构等, 是影响其性能的重要因素, 通过调控这些因素, 控制催化剂表面反应物的扩散、

吸附与解吸行为, 进而实现调控催化剂对产物的选择性和收率。因此, 对多相催化剂进行调控和优化是十分有必要的。本文将从以下几点对其性能调控进行介绍:

(1) 通过调控 OV 浓度对其进行性能调控。由于合成亚胺反应涉及氧化过程, 因此, 氧化物无论是作为活性中心还是催化剂载体, 都需要充足的 OV 来促进反应的进行, OV 不仅有助于电子的跃迁, 还可以通过促进电子或空穴的电荷转移, 改变催化反应速率。在催化剂的制备过程中, 添加还原剂可以使部分晶格氧被还原, 从而提高催化剂中 OV 的浓度。例如: JIA 等^[57]采用 NaBH₄ 溶液在室温下还原 Co 掺杂的 MnO₂ 纳米片, 形成了具有更多 OV 和活性位点的 MnCo₂O_{4.5} 纳米片。此外, 还可改变催化剂的制备条件来提高 OV 浓度。例如: CHEN 等^[58]通过简单调节氧化还原沉淀过程的沉淀温度, 实现了 OV 浓度的调控, 电子顺磁共振和拉曼光谱表征结果表明, 沉淀温度越高, α -MnO₂ 催化剂中产生的晶体缺陷和 OV 越多。

(2) 通过调控催化剂结构对其进行性能调控。催化剂结构包括活性金属分散状态、配位环境与物理结构等。活性金属的尺寸大小在多相催化中具有非常重要的作用, 特别是对于负载型催化剂, 当活性金属的粒径从纳米尺寸减小到亚纳米尺寸, 甚至是原子级分散尺度时, 金属表面位点类型、配位环境和电子性质可能会发生显著改变, 从而严重影响其催化性能^[59]。例如: SARKAR 等^[60]制备了石墨烯纳米片负载的 Cu 纳米颗粒, 将其封装在介孔二氧化硅 (Cu-GO@m-SiO₂) 中。结果表明, 不同尺寸的 Cu 纳米颗粒在芳香胺氧化偶联反应中具有明显的尺寸依赖性, 随着 Cu 纳米颗粒粒径从 60 nm 减小到 7.8 nm, 相应的苯胺转化率从 76.5% 提高到 99.3%。优异的催化性能还得益于孔道的纳米限域效应, 很大程度上可防止金属纳米颗粒的烧结和浸出。由于

亚胺合成是液相催化反应,不管是氧化物催化剂还是负载型催化剂,改变催化剂的孔道结构和比表面积等物理结构,能够有利于反应物的扩散,并更好地接触催化剂内部的活性中心,同时大的比表面积能够提高活性金属在载体上的分散度,一定程度上改善了载体的稳定性。在催化剂制备过程中,使用造孔剂可以改变其孔道结构、增加比表面积,如 LI 等^[61]以 $Mg(OH)_2$ 为造孔剂,通过热解和酸刻蚀法制备了大比表面积的 Co、N 共掺杂碳催化剂 (p-Co-N-C-700H),与未添加造孔剂催化剂 (Co-N-C-700H) 相比, p-Co-N-C-700H 催化剂具有更大的比表面积和更大的孔容、更多的表面活性位点。在催化乙苯氧化反应中, Co-N-C-700H 的乙苯转化率仅有 47%,而 p-Co-N-C-700H 的乙苯转化率高达 99%。同样, DONG 等^[62]通过添加磷酸盐助剂对氧化铝载体进行改性,磷与不饱和的 Al 位点配位,这种相互作用抑制了氧化铝的相变和晶粒生长,增强了氧化铝的热稳定性。结果表明,改性氧化铝材料的比表面积是未改性氧化铝的 2 倍,金属钯的分散性提高 1.9 倍。

(3) 通过元素掺杂对催化剂进行性能调控。对氧化物催化剂而言,掺杂元素可进入母体金属晶格取代原有元素,使母体氧化物出现结构缺陷,提高了活性氧的含量与迁移速率,进而改善催化剂的氧化性能,如 DEVAIAH 等^[63]采用共沉淀法制备了共掺杂 CeO_2 三元氧化物固溶体 ($Ce_{0.80}Pr_{0.12}Sn_{0.08}O_{2-\delta}$),结果表明,与未掺杂的 CeO_2 相比,三元氧化物固溶体具有更大的比表面积、更多的表面吸附物种和 OV。当然,载体的元素掺杂改性也是调控催化剂性能的重要手段。引入第二元素能够改善载体的酸碱性,改变金属的电子结构,调控载体与活性金属的相互作用,从而影响催化剂性能,如 JIANG 等^[64]利用掺杂工程合成了 Fe、Mn 改性的 Co_3O_4 载体,随着掺杂量的增加, Co_3O_4 载体的结构缺陷增多,并出现显著的表面重构现象,当负载 Au 纳米颗粒时,载体向 Au 纳米颗粒传递电子,使得催化剂具有较高的苯氧化性能和较低的表现活化能。

多相催化剂具有较高的催化活性、可重复利用以及较低的生产成本等优点,适于大规模的连续化生产。但该类催化剂的反应主要发生在表(界)面,受传质、传热的影响较大,反应过程难以准确控制;同时催化剂的设计制备需要考虑的因素较多,催化反应机理相对复杂。因此,多相催化剂在可控制备和性能调控方面仍是未来重要的发展方向之一。

3 结束语与展望

亚胺作为应用广泛的精细化学品,其催化合成

一直备受关注。由于具有原子经济性高、反应条件温和、环境友好等特点,醇胺氧化和伯胺自偶联反应合成亚胺成为近年来的研究重点,该过程的催化剂制备以及催化机理方面的研究已取得了一定的进展。本文详细介绍了多相催化合成亚胺反应的催化剂性能以及催化机理,对多相催化剂的性能调控和未来所面临的挑战进行了总结,并得出以下结论,对其未来发展进行了展望。

(1) 根据伯胺自偶联反应的催化机理,胺通过氧化脱氢生成亚胺中间体,该中间体受到另一分子伯胺攻击后得到相应的亚胺产物;根据醇胺氧化偶联反应的催化机理,该反应高效发生的关键在于醇的氧化程度和能否快速完成醛胺缩合。所以,无论是醇胺氧化偶联还是伯胺自偶联,其中氧化过程为主要控速步骤,这就需要通过调控催化剂的结构、组成以及形貌等来提升其催化性能。尤其是氧化物催化剂,需要提高其储氧能力、氧迁移速率以及 OV 浓度。对于醛胺缩合反应,适当的酸性位点可加快反应速率。

(2) 在均相催化体系中,改变中心离子、配体的种类和数量或对催化剂进行修饰,可实现该类催化剂的性能调控。对于多相催化体系,可通过调控催化剂 OV 浓度、改变催化剂结构(电子结构、几何结构、物理结构等)、引入其他元素等方式对催化剂进行性能调控。无论是均相还是非均相催化体系,其性能调控的手段多样、影响因素众多,但这些调控手段的可控性有待提升,如何实现催化剂的精准定向设计与其性能调控,将是未来重要的研究方向。

(3) 量子计算和机器学习的辅助成为催化材料设计的新发展趋势,提高了材料量子化学的计算效率。现存材料的开发模式大多以“试错”的方式进行逐个筛选,人力、物力成本消耗极大。量子计算和机器学习的引入有望改变该局面。通过材料基元数据库构建机器学习模型,使得预测和改进催化剂结构和反应路径变得更容易和准确,还大大缩短了开发材料的周期。因此,针对醇胺氧化偶联和伯胺自偶联等反应制备亚胺类化合物,先进的原位表征技术(包括 XAFS、FTIR、XPS、EPR 等)结合理论计算和机器学习技术,有助于揭示催化剂的构效关系,加深对催化机理的理解,还可指导高效稳定催化剂的定向设计与制备。

参考文献:

- [1] EL-LATEEF H M A, EL-DABEA T, KHALAF M M, *et al.* Innovation of imine metal chelates as corrosion inhibitors at different media: A collective study[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23(16): 9360.

- [2] BOULECHFAR C, FERKOUS H, DELIMI A, *et al.* Schiff bases and their metal complexes: A review on the history, synthesis, and applications[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 150: 110451.
- [3] BIRADAR M R, BHOSALE S V, MORAJAKAR P P, *et al.* A review on energy storage devices based on rylene imide dyes: Synthesis, applications and challenges[J]. *Fuel*, 2022, 310: 122487.
- [4] HICYILMAZ A S, BEDELOGLU A C. Applications of polyimide coatings: A review[J]. *SN Applied Sciences*, 2021, 3(3): 363.
- [5] ZHANG R Q (张如强), LONG Z (龙柱), ZHANG D (张丹). Research progress of high-performance polyimide electromagnetic shielding composites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 40(1): 10-20.
- [6] LIU Y L (刘云利), SHAN S Y (陕绍云), ZHI Y F (支云飞), *et al.* Research on the application of imine COFs in the area of electrocatalysis [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 38(1): 44-53.
- [7] HASAN K, JOSEPH R G, PATOLE S P, *et al.* Development of magnetic Fe₃O₄-chitosan immobilized Cu(II) Schiff base catalyst: An efficient and reusable catalyst for microwave assisted one-pot synthesis of propargylamines *via* A₃ coupling[J]. *Catalysis Communications*, 2023, 174: 106588.
- [8] MOEKETSE T N, BAKER P G, FARAO A C, *et al.* Microwave-assisted synthesis of Schiff base metal-ligand complexes with copper and nickel centres for electrochemical *in vitro* sensing of nitric oxide in an aqueous solution[J]. *Chemosensors*, 2022, 10(5): 175.
- [9] GUNDEWAD G. Green synthesis of Schiff bases by using natural acid catalysts[J]. *International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology*, 2022, 10: 457-460.
- [10] SUNIL K, KUMARA T P P, KUMAR B A, *et al.* Synthesis, characterization and antioxidant activity of Schiff base compounds obtained using green chemistry techniques[J]. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2021, 55(1): 46-53.
- [11] VENKATESAN K, SATYANARAYANA V S V, SIVAKUMAR A. Ultrasonic assisted synthesis of naphthalene substituted Schiff base derivatives and their antioxidant activity studies[J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2011, 58(5): 583-589.
- [12] KARGAR H, BEHJATMANESH-ARDAKANI R, FALLAH-MEHRJARDI M, *et al.* Ultrasound-based synthesis, SC-XRD, NMR, DFT, HSA of new Schiff bases derived from 2-aminopyridine: Experimental and theoretical studies[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2021, 1233: 130105.
- [13] BORUAH J J, BHATT Z S, NATHANI C R, *et al.* Green synthesis of a vanadium(V) Schiff base complex by grinding method: Study on its catalytic and anti-bacterial activity[J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2021, 74(12): 2055-2068.
- [14] ALHARBI A, ALSOLIEMY A, ALZHRANI S O, *et al.* Green synthesis approach for new Schiff's-base complexes; theoretical and spectral based characterization with *in-vitro* and *in-silico* screening [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 345: 117803.
- [15] YUAN H, YOO W J, MIYAMURA H, *et al.* Discovery of a metalloenzyme-like cooperative catalytic system of metal nanoclusters and catechol derivatives for the aerobic oxidation of amines[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(34): 13970-13973.
- [16] SONOBE T, OISAKI K, KANAI M. Catalytic aerobic production of imines en route to mild, green, and concise derivatizations of amines [J]. *Chemical Science*, 2012, 3(11): 3249-3255.
- [17] FURUKAWA S, SUGA A, KOMATSU T. Highly efficient aerobic oxidation of various amines using Pd₃Pb intermetallic compounds as catalysts[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(25): 3277-3280.
- [18] HUANG J, YU L, HE L, *et al.* Direct one-pot reductive imination of nitroarenes using aldehydes and carbon monoxide by titania supported gold nanoparticles at room temperature[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(10): 2672-2677.
- [19] CHEN B, LI J, DAI W, *et al.* Direct imine formation by oxidative coupling of alcohols and amines using supported manganese oxides under an air atmosphere[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(6): 3328-3334.
- [20] TAMURA M, TOMISHIGE K. Redox properties of CeO₂ at low temperature: The direct synthesis of imines from alcohol and amine [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(3): 864-867.
- [21] ZHANG H P, WU C, WANG W B, *et al.* Effect of ceria on redox-catalytic property in mild condition: A solvent-free route for imine synthesis at low temperature[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, 227: 209-217.
- [22] QIN J H, LONG Y, WU W, *et al.* Amorphous Fe₂O₃ improved [O] transfer cycle of Ce⁴⁺/Ce³⁺ in CeO₂ for atom economy synthesis of imines at low temperature[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 371: 161-174.
- [23] ZHANG B Q, CHEN J S, NIU H L, *et al.* Synthesis of ultrathin WSe₂ nanosheets and their high-performance catalysis for conversion of amines to imines[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(43): 20266-20271.
- [24] WU S P, SUN W X, CHEN J J, *et al.* Efficient imine synthesis from oxidative coupling of alcohols and amines under air atmosphere catalysed by Zn-doped Al₂O₃ supported Au nanoparticles[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 377: 110-121.
- [25] YAMAMOTO Y, KODAMA S, NOMOTO A, *et al.* Innovative green oxidation of amines to imines under atmospheric oxygen[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2022, 20(48): 9503-9521.
- [26] RAY R, HAZARI A S, CHANDRA S, *et al.* Highly selective ruthenium-catalyzed direct oxygenation of amines to amides[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2018, 24(5): 1067-1071.
- [27] SARANYA S, RAMESH R, GRZEGORZ M J. One-pot catalytic approach for the selective aerobic synthesis of imines from alcohols and amines using efficient arene diruthenium(II) catalysts under mild conditions[J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2017, 2017(45): 6726-6733.
- [28] FAN X N, OU H D, DENG W, *et al.* Air-stable half-sandwich iridium complexes as aerobic oxidation catalysts for imine synthesis[J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(7): 4800-4809.
- [29] YAMAMOTO Y, KODAMA S, NOMOTO A, *et al.* Innovative green oxidation of amines to imines under atmospheric oxygen[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2022, 20(48): 9503-9521.
- [30] BAINS A K, KUNDU A, YADAV S, *et al.* Borrowing hydrogen-mediated *N*-alkylation reactions by a well-defined homogeneous nickel catalyst[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(10): 9051-9059.
- [31] BALAMURUGAN G, RAMESH R, MALECKI J G. Nickel(II)-N²-N²O pincer type complex-catalyzed *N*-alkylation of amines with alcohols *via* the hydrogen autotransfer reaction[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2020, 85(11): 7125-7135.
- [32] HAZRA S, PILANIA P, DEB M, *et al.* Aerobic oxidation of primary amines to imines in water using a cobalt complex as recyclable catalyst under mild conditions[J]. *Chemistry*, 2018, 24(59): 15766-15771.
- [33] FRIEND C M, XU B. Heterogeneous catalysis: A central science for a sustainable future[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2017, 50(3): 517-521.
- [34] HUANG X B, LIU L P, GAO H Y, *et al.* Hierarchically nanostructured MnCo₂O₄ as active catalysts for the synthesis of *N*-benzylideneaniline from benzyl alcohol and aniline[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(3): 769-777.
- [35] CHANG Y H, ZHANG Y X, HU T Z, *et al.* Carbonaceous material modified MoO₂ nanospheres with oxygen vacancies for enhanced visible-light photocatalytic oxidative coupling of benzylamine[J]. *Molecules*, 2023, 28(12): 4739.
- [36] ZOU Y, ZHANG M K, CAO F X, *et al.* Single crystal MnOOH nanotubes for selective oxidative coupling of anilines to aromatic azo

- compounds[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(35): 19692-19697.
- [37] DUTTA B, BISWAS S, SHARMA V, *et al.* Mesoporous manganese oxide catalyzed aerobic oxidative coupling of anilines to aromatic azo compounds[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(6): 2171-2175.
- [38] GENG L L, JIAN W, JING P, *et al.* Crystal phase effect of iron oxides on the aerobic oxidative coupling of alcohols and amines under mild conditions: A combined experimental and theoretical study[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 377: 145-152.
- [39] CAMPBELL C T, PEDEN C H F. Oxygen vacancies and catalysis on ceria surfaces[J]. *Science*, 2005, 309(5735): 713-714.
- [40] LONG Y, ZHANG H B, GAO Z K, *et al.* A protective roasting strategy for preparation of stable mesoporous hollow CeO₂ microspheres with enhanced catalytic activity for one-pot synthesis of imines from benzyl alcohols and anilines[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2019, 6(3): 829-836.
- [41] ZHANG H P, WU C, WANG W B, *et al.* Effect of ceria on redox-catalytic property in mild condition: A solvent-free route for imine synthesis at low temperature[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, 227: 209-217.
- [42] TAMURA M, TOMISHIGE K. Scope and reaction mechanism of CeO₂-catalyzed one-pot imine synthesis from alcohols and amines[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 389: 285-296.
- [43] NDOLOMINGO M J, BINGWA N, MEIJBOM R. Review of supported metal nanoparticles: Synthesis methodologies, advantages and application as catalysts[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(15): 6195-6241.
- [44] MISTRI R, KUMAR B. Supported transition metal catalysts for organic fine chemical synthesis: A review[J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2021, 33: 489-498.
- [45] LYU D D, LI Y R, QIAO W, *et al.* Metal cocatalyst mediated photocatalytic dehydrogenative-condensation and direct condensation cross-coupling of aniline and alcohol[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2022, 309: 121264.
- [46] GHIAI R, ALAVINIA S, GHORBANI-VAGHEI R, *et al.* Ni(II) immobilized on poly(guanidine-triazine-sulfonamide) (PGTSA/Ni): A mesoporous nanocatalyst for synthesis of imines[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(53): 34425-34437.
- [47] LU G L, SCHWIDEROWSKI P, SHEN Z W, *et al.* Macroporous carbon-supported Fe-based catalysts for the solvent-free oxidative coupling of benzylamine[J]. *Chemistry of Materials*, 2024, 36(4): 2049-2060.
- [48] XU Q H, FENG B B, YE C L, *et al.* Atomically dispersed vanadium sites anchored on N-doped porous carbon for the efficient oxidative coupling of amines to imines[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(13): 15168-15177.
- [49] OLIVEIRA R L, LEDWA K A, CHERNYAYEVA O, *et al.* Cerium oxide nanoparticles confined in doped mesoporous carbons: A strategy to produce catalysts for imine synthesis[J]. *Inorganic Chemistry*, 2023, 62(33): 13554-13565.
- [50] MANDAL S, MAITY S, SAHA S, *et al.* MnO_x supported on a TiO₂@SBA-15 nanoreactor used as an efficient catalyst for one-pot synthesis of imine by oxidative coupling of benzyl alcohol and aniline under atmospheric air[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(77): 73906-73914.
- [51] CAO X, QIN J H, GOU G L, *et al.* Continuous solvent-free synthesis of imines over uip- γ -Al₂O₃-CeO₂ catalyst in a fixed bed reactor[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2020, 272: 118958.
- [52] WU S P, SUN W X, CHEN J J, *et al.* Efficient imine synthesis from oxidative coupling of alcohols and amines under air atmosphere catalyzed by Zn-doped Al₂O₃ supported Au nanoparticles[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 377: 110-121.
- [53] CHEN Z L, HUANG M H. Photocatalytic oxidative amine coupling using polyhedral SrTiO₃ crystals[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(41): 22198-22205.
- [54] GANGU K K, JONNALAGADDA S B. A review on metal-organic frameworks as congenial heterogeneous catalysts for potential organic transformations[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2021, 9: 747615.
- [55] HUANG Y, LI Y R, ZHANG D S, *et al.* Light-switchable N-alkylation using amine-functionalized MOF[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2024, 350: 123924.
- [56] SOLEIMANI Z, ABSALAN Y, GHOLIZADEH M, *et al.* Unveiling the mechanisms of enhanced photocatalysis: A comprehensive study on metal-organic framework encapsulation strategies and the synthesis of Pt@MOF for efficient C—N coupling reactions[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2024, 7(9): 3787-3805.
- [57] JIA J C, LI L, LIAN X, *et al.* A mild reduction of Co-doped MnO₂ to create abundant oxygen vacancies and active sites for enhanced oxygen evolution reaction[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(25): 11120-11127.
- [58] CHEN L Z, LIU Y J, FANG X, *et al.* Simple strategy for the construction of oxygen vacancies on α -MnO₂ catalyst to improve toluene catalytic oxidation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 409: 125020.
- [59] CAO Y Q, FU W Z, SUI Z J, *et al.* Kinetics insights and active sites discrimination of Pd-catalyzed selective hydrogenation of acetylene [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(5): 1888-1895.
- [60] SARKAR C, PENDEM S, SHROTRI A, *et al.* Interface engineering of graphene-supported Cu nanoparticles encapsulated by mesoporous silica for size-dependent catalytic oxidative coupling of aromatic amines[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(12): 11722-11735.
- [61] LI Y, JIE S S, LI K, *et al.* Synthesis of efficient Co and N co-doped carbon catalysts with high surface areas for selective oxidation of ethylbenzene[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(15): 12677-12683.
- [62] DONG J S, WANG J, WANG J Q, *et al.* Enhanced thermal stability of palladium oxidation catalysts using phosphate-modified alumina supports[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(21): 5038-5048.
- [63] DEVAIAH D, TSUZUKI T, BONINGARI T, *et al.* Ce_{0.80}M_{0.12}Sn_{0.08}O_{2- δ} (M=Hf, Zr, Pr, and La) ternary oxide solid solutions with superior properties for CO oxidation[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(38): 30275-30285.
- [64] JIANG W, FENG Y, ZENG Y Q, *et al.* Establishing high-performance Au/cobalt oxide interfaces for low-temperature benzene combustion [J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 375: 171-182.