第 29 卷第 11 期
2013 年 11 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.29 No.11
2265-2275

综 述

# 过渡金属配合物催化乙腈碳碳单键断裂的研究进展

陈慧晴 张 坤 徐 枫 黄 伟*

(南京大学化学化工学院,南京微结构国家实验室,配位化学国家重点实验室,南京 210093)

**摘要**:有机化合物中的碳碳单键断裂反应是一类非常重要而且具有挑战性的反应,过去的几十年中,关于有机腈类化合物中碳碳单键的催化断裂反应研究受到了很多的关注。而乙腈作为常用的有机溶剂之一,其分子是有机腈类中的最小分子。本文结合最近几年国内外及本课题组关于乙腈分子的碳碳单键活化断裂的研究,综述了各类过渡金属配合物催化乙腈分子碳碳单键断裂的研究进展,分析了当前存在的问题,提出了对今后研究的展望。

**关键词**:碳碳单键断裂;乙腈;过渡金属配合物;催化反应

**中图分类号**:O611.4 **文献标识码**:A **文章编号**:1001-4861(2013)11-2265-11

**DOI**:10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.352

## Progress of the C-C Bond Cleavage in Acetonitrile Catalyzed by Transition-Metal Complexes

CHEN Hui-Qing ZHANG Kun XU Feng HUANG Wei*

(*State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing National Laboratory of Microstructures, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing* 210093, *China*)

**Abstract:** The cleavage of C-C bond is one sort of important and challenging reactions, and much attention has been focused upon the catalytic reactions of the C-C bond cleavage of nitriles during the last few decades. As a commonly used organic solvent, acetonitrile is the smallest one among nitriles. Based on the recent investigations, this paper summarizes the related research advancements of the cleavage of C-C bond in acetonitrile catalyzed by transition-metal complexes, analyses the present problems and gives the researching prospects of this type of reactions.

**Key words:** cleavage of carbon-carbon bond; acetonitrile; transition-metal complexes; catalytic reaction

## 0 引 言

化学键的活化一直以来都是有机化学重要的研究课题,并且也将继续伴随着有机化学的发展而存在[1-9]。近年来关于碳氢键、碳碳键、碳氮键、碳氧键等等各种化学键活化的研究不断升温,新的化学反应和化学催化剂被不断发现和开发[10-33]。过去的几十年中,关于有机腈类化合物中碳碳单键的催化断裂反应研究受到了很多的关注,而乙腈分子正是这类有机腈类化合物中的最小分子和最常用分子。乙腈的化学性质稳定,是化学实验中最常用的有机溶剂之一。乙腈中的腈基使得它成为非质子性的极性溶剂,并且具有一定的配位能力,所以在有机化学和配位化学中被广泛使用。乙腈分子的碳碳单键的键能很高,达到了 556.5 kJ·mol$^{-1}$,比烷基化合物中的碳碳单键平均键能(347.3 kJ·mol$^{-1}$)高出很多。虽然腈基的

收稿日期:2013-01-23。收修改稿日期:2013-05-22。

国家自然科学基金(No.21171088)和青蓝工程资助项目。

*通讯联系人。E-mail:whuang@nju.edu.cn

碳氮三键键能很高，但较碳碳单键来说有较高的化学活性，因此，许多金属参与的催化反应首先会选择与腈基发生反应，而乙腈分子碳碳单键的断裂在一般情况下较难发生[34-42]。

最近几年里出现了一些文献，报道了关于乙腈分子的碳碳单键的活化断裂，这些文献中绝大部分是使用对实验条件极为敏感的一些金属有机化合物作为该类反应的催化剂。到目前为止，已报道的这类催化反应并不多，按照所使用到的催化剂所含金属来分类，研究较深入的有 Ni，Rh，Fe 和少数个例的 Mo，Pd，Pt，Ag，Cu 化合物。本文就近年来国内外及本课题组有关此类催化反应取得的研究成果进行了综述，分析了当前存在的问题，提出了对今后研究的展望。

## 1 国内外对乙腈碳碳单键断裂的研究

### 1.1 镍催化乙腈碳碳单键断裂

美国罗切斯特大学的 Jones 等使用双核的 $[Ni(dippe)H]_2$ 作为催化剂[45-52]，在加热或者光照条件下催化断裂乙腈分子中的碳碳单键，形成分子式为[(dippe)Ni(CN)Me]的配合物。他们通过实验和理论计算结果认为：首先，零价 Ni 金属催化剂通过与腈基形成一个含有 $\eta^2$-CN 键的有机金属 Ni 过渡态配合物，然后碳碳单键断裂，发生氧化加成形成最终产物[46]，反应方程式如图 1 所示。

### 1.2 铑催化乙腈碳碳单键断裂

美国加州大学伯克利分校的 Bergman，Brookhart 等使用了含硅的有机配体与 Rh 配位形成化合物 $[Cp^*(PMe_3)Rh(SiPh_3)(CH_2Cl_2)][BAr'_4]$（$Cp^*=\eta^5$-pentamethylcyclopentadienyl，$C_5Me_5$）催化各种有机腈化合物（R-CN，R=Ph，(4-$(CF_3)C_6H_4$)，(4-$(OMe)C_6H_4$)，Me，*i*-Pr，*t*-Bu），从而得到一系列碳碳单键断裂产物 $[Cp^*(PMe_3)Rh(R)(CNSiPh_3)][BAr'_4]$。含硅配体的催化剂反应机理与不含硅配体的催化剂反应机理有所不同，文献中也通过了实验和理论计算结果给出了可能的反应过程[53-55]，如图 2 所示。

另外，Jones 等近期也进行了 Rh 催化剂在乙腈分子中碳氢键和碳碳键催化方面的研究，他们使用的 Rh 催化剂中使用了 Tp′（Tp′=hydrotris (3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borate）代替原来使用的 Cp*，并

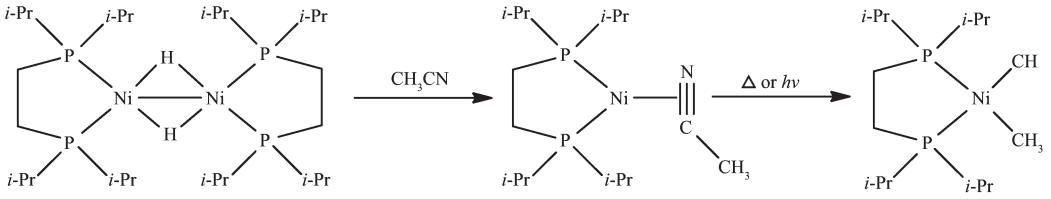


图 1 以 $[Ni(dippe)H]_2$ 催化乙腈碳碳单键断裂反应方程式

Fig.1 Possible reaction process of C-C bond cleavage in acetonitrile catalyzed by $[Ni(dippe)H]_2$

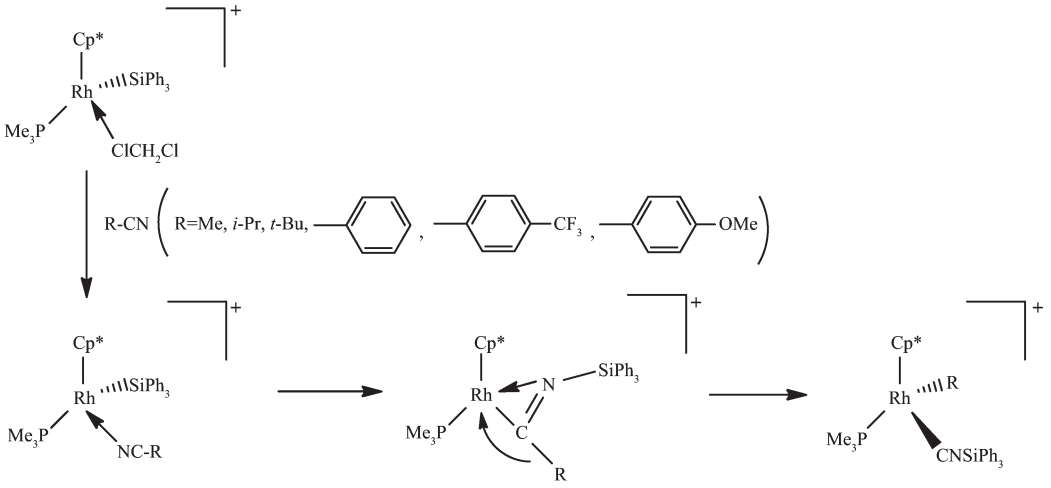


图 2 以含硅配体的 $[Cp^*(PMe_3)Rh(SiPh_3)(CH_2Cl_2)]BAr'_4$ 催化乙腈碳碳单键断裂可能的反应过程

Fig.2 Possible reaction process of C-C bond cleavage in acetonitrile catalyzed by a Si-containing ligand $[Cp^*(PMe_3)Rh(SiPh_3)(CH_2Cl_2)]BAr'_4$

且拿这类 Rh 化合物与 Ni 化合物以及 Bergman, Brookhart 等的 Rh 化合物的催化产物和可能过程进行了详细的比较[56]。

### 1.3　铁催化乙腈碳碳单键断裂

日本大阪市立大学的 Nakazawa 等同样使用了含硅配体的[$Cp(CO)_2Fe(SiMe_3)$]在有机膦配体 L(L=$P(NMeCH_2)_2(OMe)$)存在时催化乙腈分子碳碳单键断裂，形成分别含有甲基和腈基的化合物 [Cp(CO)LFeMe],[$CpL_2FeMe$]和[$CpL_2Fe(CN)$]。他们也通过进行理论计算和对比实验来推测出反应的可能过程[57-59]。其结果与 Bergman,Brookhart 的报道的 Rh 化合物有许多相似之处，都存在有机硅配体从金属到腈基上的转移过程[58],如图 3 所示。

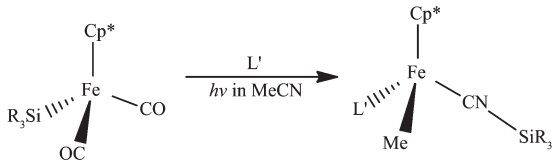


图 3　以含硅配体的[$Cp(CO)_2Fe(SiR_3)$]在含磷配体的存在下催化乙腈碳碳单键断裂可能的反应步骤

Fig.3　Possible reaction process of C-C bond cleavage in acetonitrile catalyzed by a Si-containing ligand [$Cp(CO)_2Fe(SiR_3)$] in the existence of a P-containing ligand

### 1.4　钼催化乙腈碳碳单键断裂

美国哥伦比亚大学的 Parkin 等使用的金属有机配合物[$Me_2Si(C_5Me_4)_2$]$MoH_2$ 在有乙腈存在时发生了乙腈分子的碳碳单键的氧化加成反应[60],从而形成了化合物[$Me_2Si(C_5Me_4)_2$]Mo(Me)(CN)。虽然该催化剂中也存在含硅配体,但 Si 原子本身并没有直接参与配位,只是起到连接两个环戊二烯单元的作用。因此这个反应的可能机理与 1.1 的镍催化剂类似,也是腈基与钼以 $\eta^2$-CN 键配位后碳碳单键断裂和直接的氧化加成,反应式如图 4 所示。

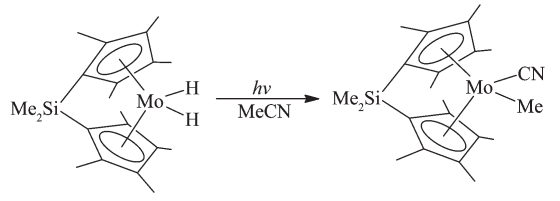


图 4　以[$Me_2Si(C_5Me_4)_2$]$MoH_2$ 催化乙腈碳碳单键断裂反应方程式

Fig.4　Possible reaction process of C-C bond cleavage in acetonitrile catalyzed by [$Me_2Si(C_5Me_4)_2$]$MoH_2$

### 1.5　第Ⅷ族金属镍钯铂催化乙腈碳碳单键断裂

以前文献中,关于使用第Ⅷ族的零价镍、钯、铂化合物催化有机腈类，特别是含有芳环基团的有机腈化合物的碳碳单键断裂反应已经有过报道,而对于乙腈分子的碳碳单键断裂的报道很少。目前只有前面提到的 Jones 等比较系统研究了镍催化剂对乙腈的催化反应,此外,南开大学徐凤波等使用一个含咪唑环的配体分别与二价的镍、钯、铂在 NaH 还原剂存在下以乙腈和 THF 为溶剂反应,得到了含有氰根配位的这三种金属的卡宾化合物 [$(carbene)_2M^{II}(CN)_2$](M=Ni,Pd,Pt),而氰根就是来自溶剂乙腈的碳碳单键断裂反应[61],如图 5 所示。

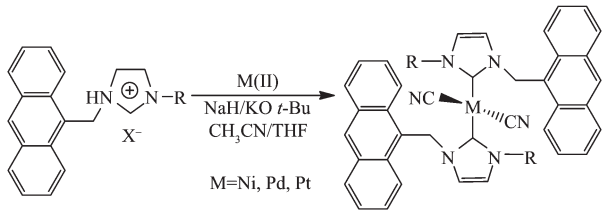


图 5　以镍、钯、铂化合物在还原剂存在下催化乙腈碳碳单键断裂反应式

Fig.5　Reactions of C-C bond cleavage in acetonitrile catalyzed by Ni, Pd, Pt compounds in the existence of some reductants

从这些例子可以看出，催化断裂乙腈分子的碳碳单键这样的高键能化学键并不容易，这些催化反应中都使用了高活性的金属有机化合物作为催化剂,对空气和水极为敏感,反应条件严格,使用的催化剂都不易制备和长时间保存。

除了以上的一些使用金属有机化合物作为催化剂的报道，还有一些文献中使用了比较常见和稳定的金属化合物作为催化剂。主要包含了 Ag 和 Cu 的几个化合物以及一个 Zn 的特殊化合物[62-70]。这些化合物的催化反应条件不一，由于多数是在进行配合物的合成和研究中利用乙腈作为反应溶剂时偶然发生的，所以实验条件通常是配合物合成中经常使用的一些实验方法,如烧釜,溶液扩散,常温搅拌,加热搅拌等,一般没有用到严格的无水无氧操作。

### 1.6　银催化乙腈碳碳单键断裂

山西师范大学张献明等在溶剂热条件下用 4,5-咪唑二羧酸、硝酸银和乙腈/水混合溶剂合成出了含有氰根配位的银配合物，但没有具体去研究该反应发生的可能原因和机理[62],如图 6 所示。之后，南京大学郑丽敏课题组在银的有机膦酸配合物合成

中也使用了乙腈作为溶剂的溶剂热反应条件，得到了含有氰根的银配合物，并且对反应过程也进行了一些探索，提出了可能的反应机理[63]，如图 7 所示。

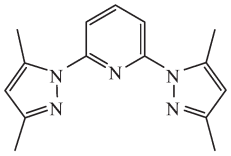

图 6 在银催化乙腈断裂中使用的有机配体

Fig.6 Organic ligand used in the process of Ag catalyzed C-C bond cleavage in acetonitrile

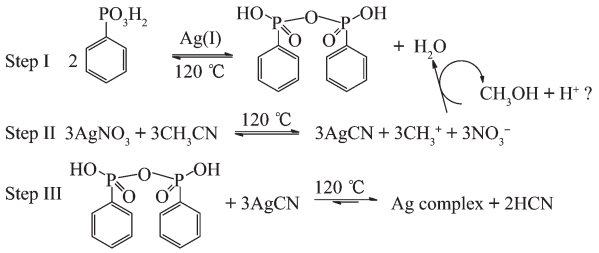


图 7 在溶剂热条件下银化合物催化乙腈碳碳单键断裂可能的反应过程

Fig.7 Possible reaction process of C-C bond cleavage in acetonitrile catalyzed by a silver(I) compound under the solvothermal condition

### 1.7 铜常温催化乙腈碳碳单键断裂

加州大学圣克鲁兹分校的 Mascharak 等在 2001 年最先发现了一例用铜化合物来催化乙腈分子的碳碳单键断裂。他们首先合成了化合物 [Cu(dmppy)(en)]，结构如图 8 所示；并加入乙二胺/乙腈混合溶剂后密封常温放置，最后得到了含有氰根的同时含有一价铜和二价铜的混价铜化合物，而断裂后产生的甲基则可能与过量的乙二胺反应形成咪唑类衍生物[64]，其反应可能的过程如图 9 所示。

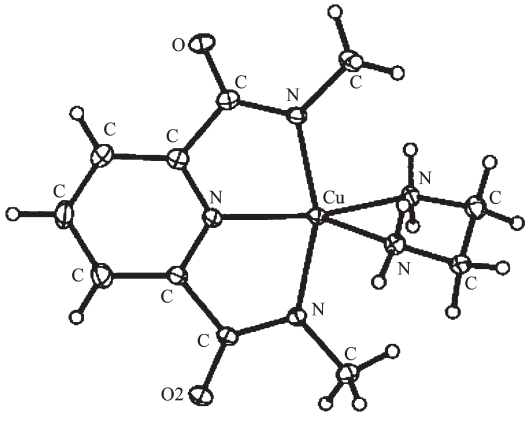


图 8 化合物[Cu(dmppy)(en)]晶体结构图

Fig.8 Crystal structure of [Cu(dmppy)(en)]

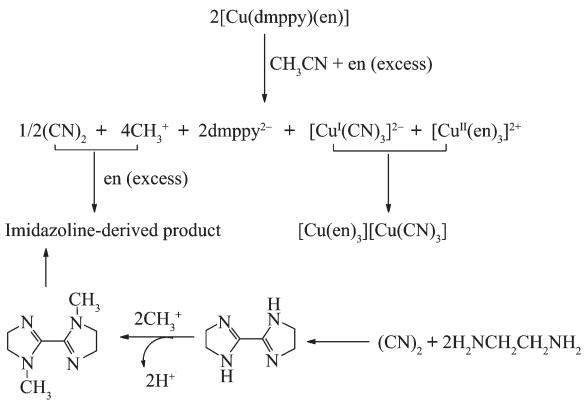


图 9 化合物[Cu(dmppy)(en)]催化乙腈断裂反应可能的过程

Fig.9 Possible reaction process of C-C bond cleavage in acetonitrile catalyzed by [Cu(dmppy)(en)]

### 1.8 铜加热催化乙腈碳碳单键断裂

最近几年又逐渐出现了 3 篇关于铜化合物催化乙腈分子碳碳单键断裂的文献，这 3 篇文献和前面两篇银化合物文献类似，都是利用了水热或者溶剂热条件得到了相对应的含有氰根配位的化合物。苏州大学郎建平等在 2009 年用配体 bdmpp (bdmpp=2,6-bis(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)pyridine)和溴化亚铜在乙腈溶剂中进行溶剂热反应，得到含有氰根以及溴桥联的混价铜配位聚合物[65]，如图 10 所示。之后，在 2011 年南京大学杜红宾等使用配体 tpom (tpom=tetrakis(4-pyridyl oxymethylene)methane) 和溴化亚铜在乙腈/水混合溶剂中进行溶剂热反应，也得到了含有氰根桥连的亚铜配位聚合物[66]，如图 11 所示。最近的 2012 年南京大学郑和根等使用配体 DPTZ (DPTZ=3,6-di-2-pyridyl-1,2,4.5-tetrazine)与硫酸铜、醋酸铜在乙腈/水混合溶剂中进行溶剂热

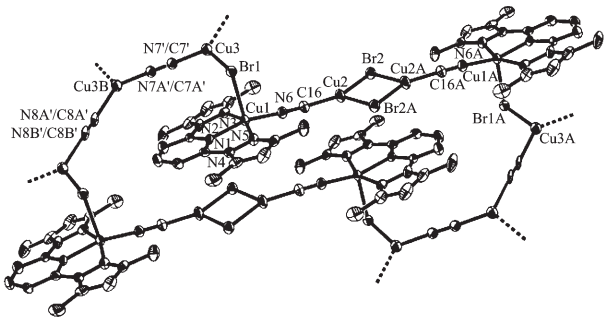


图 10 使用配体 bdmpp 合成的含有氰根、溴桥联的混价铜配合物结构单元

Fig.10 Structural unit of mixed-valent copper complexes with bromide and cyano bridges containing ligand bdmpp

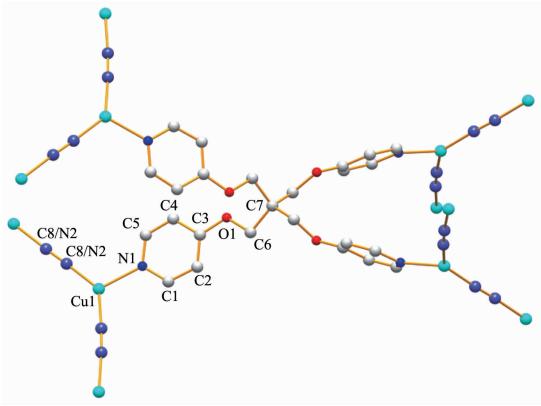


图 11　使用配体 tpom 合成含有氰根桥联的亚铜配合物结构单元

Fig.11　Structural unit of cyano-bridged Cu(I) complex prepared from ligand tpom

反应，得到了含氰根桥联的亚铜化合物[67]，和 Mascharak 等的研究一样，在此反应过程中伴随着二价铜离子被同时还原成为一价亚铜离子。这可能是由于氰根本身的还原性导致，可能的反应过程如图 12 所示。

银盐催化碳碳单键断裂的文献和这里的 3 篇文献都是使用了水热/溶剂热的反应条件进行。这样的条件提供了一个高温高压的环境，在热力学上将有利于高键能的碳碳单键发生断裂反应。

### 1.9　双核铜、锌催化乙腈碳碳单键断裂

除了以上的水热/溶剂热反应的 Ag 和 Cu 盐以及一例常温下放置的 Cu 化合物以外，最后还有一例特殊的化合物：2003 年，中山大学鲁统部等合成了一个穴状的配体，可以填充进去 2 个金属离子，从而形成双核的穴状金属配合物。由于双核金属离子之间仍有一定的空隙，可以进一步放入桥联小配体或者阴离子。他们利用这个穴状配体首先合成了双核铜化合物，该化合物放入乙腈溶剂中时，可以在常温下就催化乙腈的碳碳单键断裂，而断裂产生的氰根正好填充在双核铜之间。他们认为这个催化反应的发生和该双核铜穴状配合物的构型关系密切，正是由于穴状配体将 2 个铜离子固定在其中，当乙腈进入该空穴时，腈基的氮原子和其中 1 个铜离子参与配位，而另一侧的铜离子就可以靠近腈基的碳原子，催化碳碳单键断裂，断裂后的氰根离子刚好可以填充到两个铜离子之间，从配位构型的角度以及电

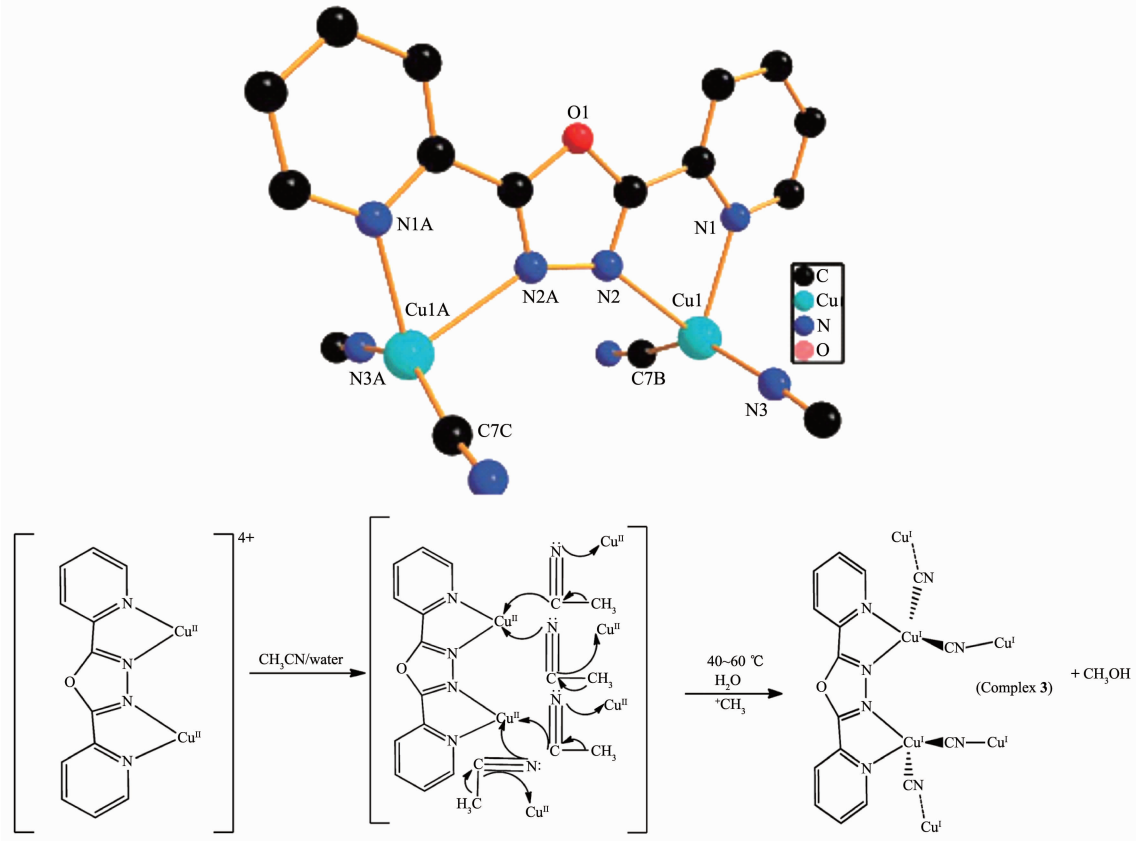


图 12　使用配体 DPTZ 水热/溶剂热条件下合成含有氰根桥联的亚铜配合物结构和可能反应过程

Fig.12　Structure and possible reaction process of cyano-bridged Cu(I) complex obtained from DPTZ under the hydrothermal/solvothermal condition

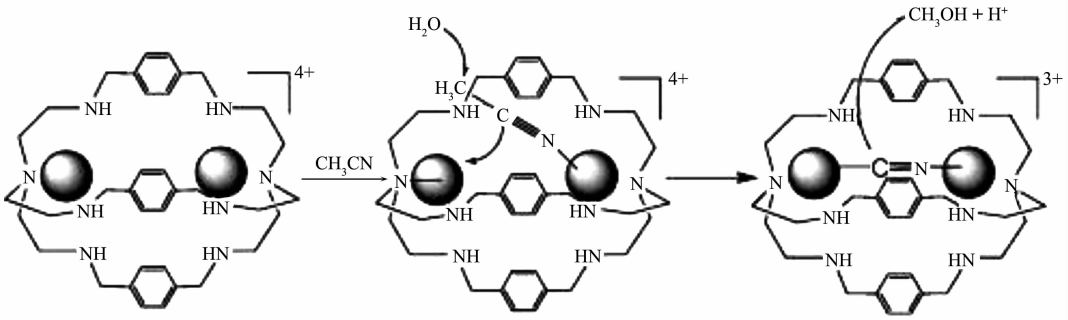


图 13 穴状配体常温条件下合成含有氰根桥联的双核铜配合物的可能反应过程

Fig.13 Possible reaction process of cyano-bridged dinuclear Cu(Ⅱ) complex obtained from a cryptand under room temperature

荷平衡的角度都可以更加稳定双核铜离子，从而形成热力学上很稳定的一个穴状配合物构型。因此这个化合物催化乙腈分子碳碳单键断裂的机理和过程与前面的金属有机化合物反应机理、水热/溶剂热高温高压下催化断裂的反应都有所不同。如图 13 所示可能的反应过程[68]。

有趣的是，在 2005 年南丹麦大学 Nelson 等也使用了这个穴状配体的双核铜化合物，他们将这个化合物放入乙腈中溶解后缓慢挥发析出晶体，却没有遇到如鲁统部等所报道的发生碳碳单键断裂生成氰根桥联的化合物[69]。溶液的颜色变化和产物的红外紫外表征都没有显示出氰根的存在。他们最后所得到的化合物却含有了 $H_3O_2^-$桥联基团，如图 14 所示。因此，Nelson 等对鲁统部等的报道提出了质疑。

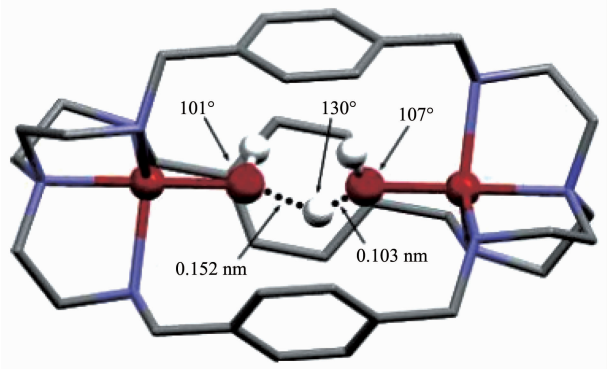


图 14 在乙腈中得到的穴状双核铜配合物

Fig.14 Dinuclear Cu(Ⅱ) cryptate obtained in acetonitrile

直到 2009 年，鲁统部等在后续的研究报道中给出了答案[70]。他们继续研究这个穴状化合物，合成了多个这个穴状配体的双核铜和双核锌配合物，并用于乙腈分子碳碳单键断裂的进一步研究。他们研究发现，不但之前的双核铜可以催化断裂乙腈分子，新合成的双核锌穴状物也可以用于该催化反应，并且得到了相应的氰根桥联化合物，如图 15 所示。而同时他们也得到了一些和 Nelson 等报道的类似化合物，即空腔中不是氰根，而是 2 个水分子或者水分子/氢氧根。他们研究表明，如果空腔中首先进入了水分子或者氢氧根，那么这个穴状化合物的配位点就已经饱和，而饱和的穴状双核化合物的热力学稳定性非常好，因此如果再把它用于乙腈的催化断裂就不能够实现。如果空腔之前就未被占据，那么溶于乙腈后就可以进行碳碳单键的催化断裂。这样就解释了 Nelson 等为什么没有发现乙腈断裂的发生，因为 Nelson 等所使用的双核铜穴状物已经被水/氢氧根所填充了。同时，这也解释了为什么会定量的进行碳碳单键的催化反应，因为一旦空腔被占据，那么这样的穴状物将不再继续参加反应了。

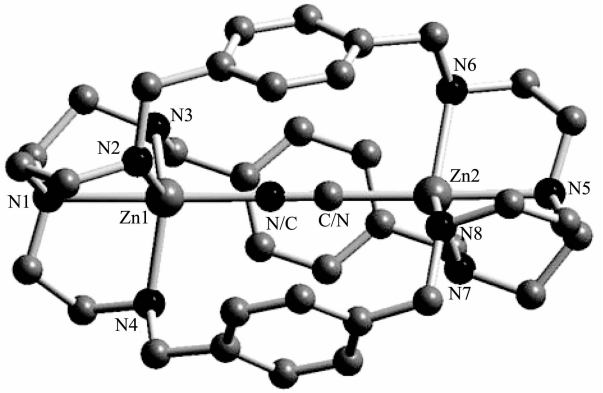


图 15 双核锌穴状化合物催化乙腈断裂得到的产物

Fig.15 Product obtained from the C-C bond cleavage in acetonitrile catalyzed by a dinuclear Zn(Ⅱ) cryptate

### 1.10 吡啶类、邻菲啰啉类铜配合物催化乙腈碳碳单键以及单氰根桥联混价铜配合物的原位生成

本课题组在利用铜化合物进行乙腈分子的碳碳单键断裂的催化研究方面也取得了一系列进展。我们所使用的铜化合物是 2,2′-联吡啶类铜配合物和

1,10-菲啰啉类铜配合物,其中二价铜离子的两个或4个配位点预先被1个或者2个2,2′-联吡啶类或1,10-菲啰啉类双齿螯合配体所占据,使得乙腈分子配位的时候只能选择有限的位点,减少了乙腈分子的碳碳单键催化断裂过程中可能的异构体数目,使得反应得以更定向与高效地进行。研究发现,单独使用这类铜配合物不能使乙腈分子的碳碳单键断裂,此类反应必须在有还原性的有机化合物存在下发生,本课题组使用了多种有机还原剂来比较各类还原剂之间的差异,这些有机还原剂按所含的还原性官能团可分为芳香醛和吡啶胺两类;同时还改变铜化合物的阴离子种类、溶剂的种类、反应时间的长短、反应原料物质的量比例,以及不同的2,2′-联吡啶类或1,10-菲啰啉类螯合配体等,从以上6个可能的影响因素入手,通过详细的实验比较,系统地研究了这类乙腈分子的碳碳单键的催化断裂反应,如图16所示,并得出了一系列相应的结论。

我们的研究结果表明,一系列上述铜化合物在一定的有机还原剂存在下,经过长时间(≥20 h)的加热回流可以催化溶剂中的乙腈分子发生碳碳单键的断裂,并且得到了一系列的含有氰根的单核铜配合物、双核铜配合物、亚铜配合物和混价铜(Ⅰ,Ⅱ)配合物[71-72],如图17所示。两类有机还原剂,芳香醛的还原能力小于吡啶胺,芳香醛中以苯甲醛的还原性

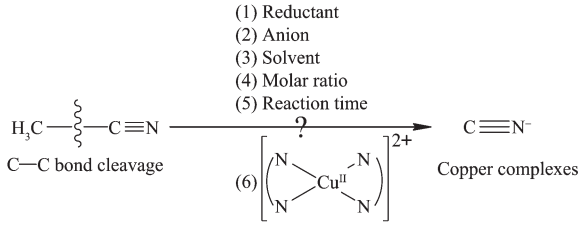


图16　影响铜催化乙腈碳碳单键断裂反应的6个因素

Fig.16　Six factors influencing Cu(Ⅱ) compounds catalyzed C-C bond cleavage in acetonitrile

最好,吡啶胺中一般2-氨基吡啶好于3-氨基吡啶,3-氨基吡啶好于4-氨基吡啶,联吡啶类铜体系宜选择芳香醛,而邻菲啰啉类铜体系更适合用吡啶胺。各种阴离子对该反应的催化效率的顺序为:$ClO_4^->BF_4^->PF_6^->NO_3^-\approx SO_4^{2-}\approx Cl^-\approx 0$;要发生乙腈分子的碳碳单键断裂,溶剂中除了乙腈以外,必须含有一种质子性的亲核试剂(HNu)。关于反应物物质的量比对反应的影响,使用芳香醛作为还原剂时,铜盐/还原剂物质的量比值在2左右是最佳的反应比例;使用吡啶胺作为还原剂时,铜盐/还原剂物质的量比值越小,反应越不完全,物质的量比值越大,反应越彻底,说明亚铜和氰根的生成量与加入的还原剂的量成正比的趋势。对于使用还原性不高的芳香醛(但苯甲醛作为还原性较高的一种芳香醛比较的特殊)作为还原剂时,反应比较缓慢,一般反应所需时间越长,氰根

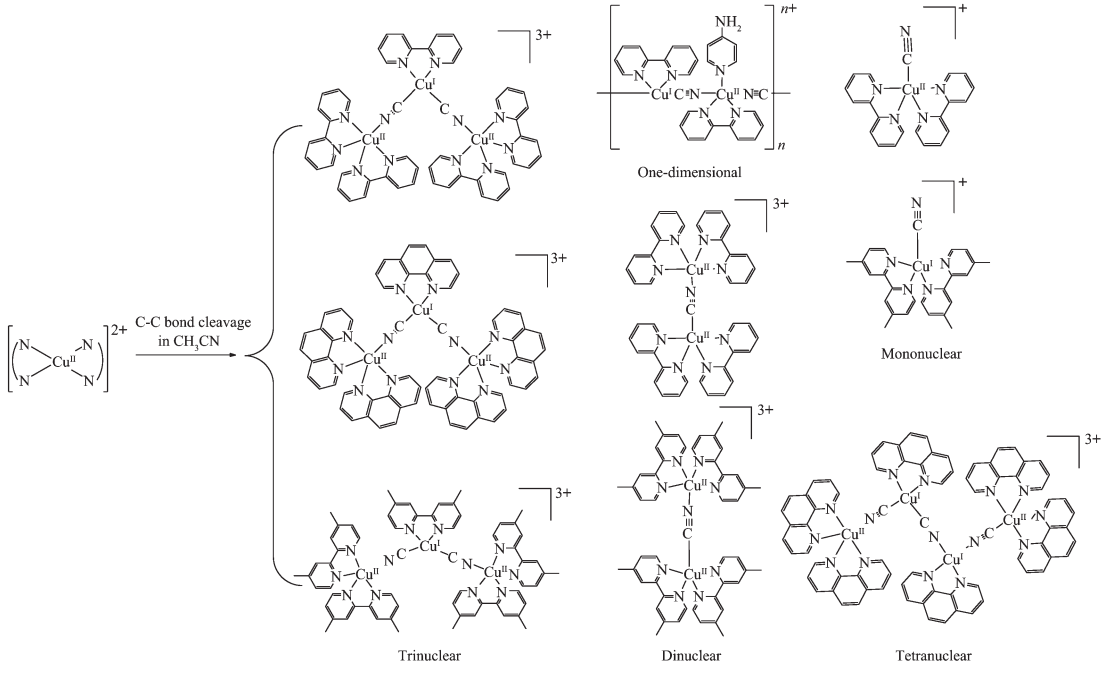


图17　本课题组对铜化合物催化乙腈碳碳单键断裂的研究

Fig.17　Cu(Ⅱ) compounds catalyzed C-C bond cleavage in acetonitrile by our group

以及亚铜离子的产生量越多。

研究过程中，本课题组共得到了 26 个新型化(聚)合物，包括 17 个含氰根配位的铜化(聚)合物、8 个不含氰根的铜配位化合物和 1 个含氰根的钴配位化合物。根据铜的价态和配位方式，铜配位化合物又可分为氰根桥联的三核混价铜配合物 (按照 $Cu^{Ⅱ}$-NC-$Cu^{Ⅰ}$-CN-$Cu^{Ⅱ}$的骨架构成的氰根桥联三核混价铜化合物(图 18a)、含有氰根配位的单核铜配合物、氰根桥联的双核铜化合物和 1 个四核混价铜化合物(图 18b)，其中四核混价铜化合物是研究中合成的唯一 1 个四核混价铜化合物，也是至今报道的第一例含有 $Cu^{Ⅱ}$-NC-$Cu^{Ⅰ}$-CN-$Cu^{Ⅰ}$-CN-$Cu^{Ⅱ}$骨架的化合物。值得一提的是，如图 18c 所示，我们还得到了两例结构非常新颖的单氰根桥联的一维链混价铜配位聚合物 $\{[Cu^{Ⅱ}(bpy)(4\text{-ampy})(NC)Cu^{Ⅰ}(bpy)(CN)](ClO_4)\cdot(CH_3CN)\}_n$ 和 $\{[Cu^{Ⅱ}(bpy)(4\text{-ampy})(NC)Cu^{Ⅰ}(bpy)(CN)](BF_4)\cdot(CH_3CN)\}_n$(bpy=2,2′-bipyridine,4-ampy=4-aminopyridine)，其中一价铜和二价铜离子在一维链结构中交错排列，比例为 1:1。我们的研究说明了通过此类催化反应，可以用低毒性的乙腈代替剧毒的氰化物作为一种新型的氰根源用于相关的化学反应。

研究过程中，我们发现该类反应中最易得到的、产率最高的是各种单氰根桥联三核混价铜化合物，本课题组尝试使用单氰根桥联三核混价铜化合物催化氧化苯甲醛实验[73]。例如将化合物$[Cu^{Ⅱ}(bpy)_2(ClO_4)(NC)Cu^{Ⅰ}(bpy)(CN)Cu^{Ⅱ}(bpy)_2](ClO_4)_2$ 作为催化剂(溶于少量乙腈)，以 30%的过氧化氢为氧化剂催化氧化苯甲醛为苯甲酸。苯甲醛、铜盐催化剂与过氧化氢物质的量比为 200:1:400。在常温常压下搅拌 0.5 h 后，经 HPLC 表征表明，苯甲酸产率达到了 80.4%；而没有催化剂的条件下，产率仅为 11.4%。由此说明，该化合物确实在苯甲醛氧化为苯甲酸的过程中具有很好的催化活性。

我们还尝试了将该类单氰根桥联三核混价铜配位化合物用于几个碳氮键交叉偶联反应的催化研究。在本课题组对 1,10-菲啰啉、噻吩、低聚噻吩、咪唑、氮唑、吡啶、苯环、三苯胺等一系列芳杂环的碳碳键和碳氮键形成的交叉偶联反应的常规合成结果基础上[74-89]，我们更换了部分反应的催化剂来进行对比实验，如将前文提到的三核混价铜配位化合物$[Cu^{Ⅱ}(dmbpy)_2(NC)Cu^{Ⅰ}(dmbpy)(CN)Cu^{Ⅱ}(dmbpy)_2](ClO_4)_3$(dmbpy=4,4′-dimethyl-2,2′-bipyridine)按照 1.0mol%

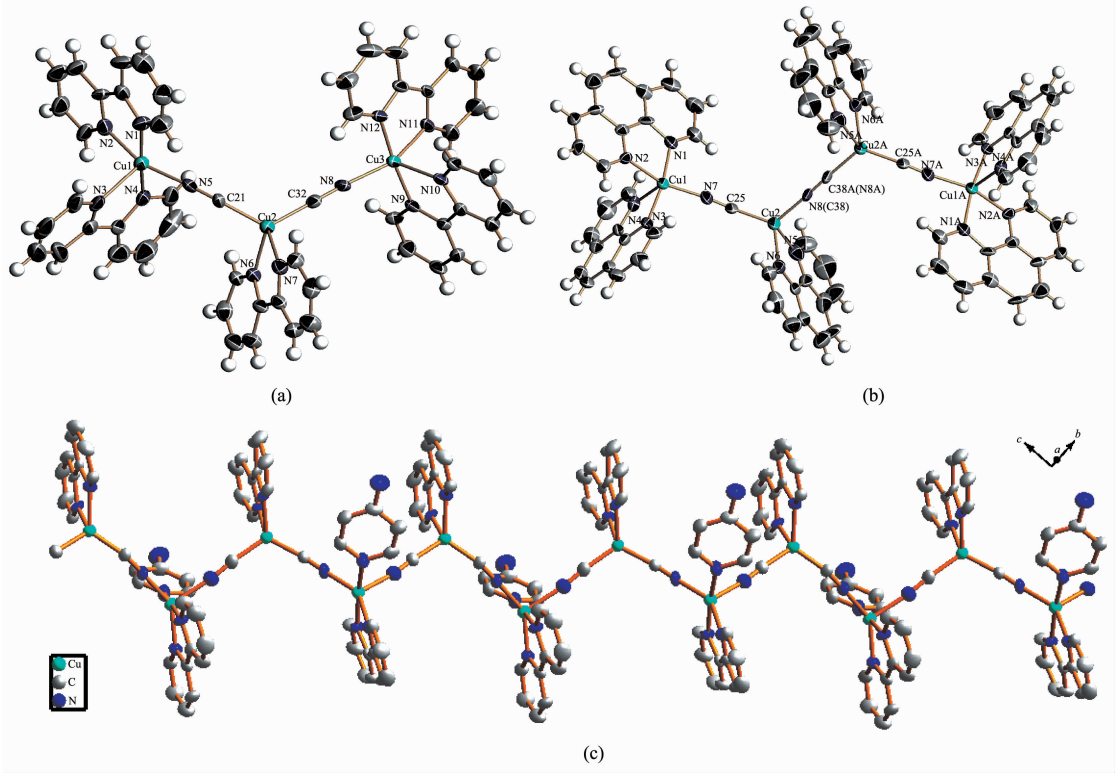


图 18 单氰根桥联的三核(a)、四核(b)和一维链(c)混价铜化合物阳离子的晶体结构

Fig.18 Crystal structures of mono cyano-bridged trinuclear (a), tetranuclear (b), and one-dimensional (c) mixed-valent copper complex cations

投料比,使用 $Cs_2CO_3$ 为碱、DMF 为溶剂,110 ℃下加热 24 h 的条件进行反应,如图 19 所示,几个反应均得到了较高的产率,这说明该含有 $Cu^{Ⅰ}$ 和 $Cu^{Ⅱ}$ 的单氰根桥联三核混价铜化合物可以有效催化 Ullmann 反应。

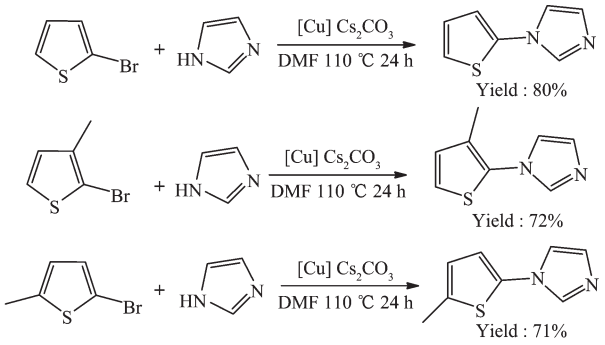


图 19　使用[$Cu^{Ⅱ}$(dmbpy)$_2$(NC)$Cu^{Ⅰ}$(dmbpy)(CN)$Cu^{Ⅱ}$(dmbpy)$_2$](ClO$_4$)$_3$ 催化碳氮键偶联的 Ullmann 反应

Fig.19　Ullmann reaction of C-N coupling catalyzed by [$Cu^{Ⅱ}$(dmbpy)$_2$(NC)$Cu^{Ⅰ}$(dmbpy)(CN)$Cu^{Ⅱ}$(dmbpy)$_2$](ClO$_4$)$_3$

## 2　结束语

作为有机腈类中的最小和最常用分子,乙腈分子碳碳单键的断裂对于化学家研究碳碳单键的活化具有了重要的导向意义。研究者们通过对乙腈分子碳碳键催化断裂的研究,探索了一些金属有机化合物作为该类反应的催化剂的可能性。但是从目前的研究结果来看,关于这类催化反应的研究并不多,且作为催化剂的绝大多数有机金属化合物需要在无氧无水的条件下制备与反应,对实验条件要求较为苛刻,也限制了其应用。

本课题组利用铜与联吡啶类配体及其衍生物形成的对水和氧气不敏感的系列二价铜配位化合物作为催化剂,在适当还原剂存在的条件下进行乙腈分子碳碳单键的研究,探索了影响此类催化反应的六个基本实验条件,并得出了相应的结论,实现了常规条件下此类反应的顺利和高效地进行[90]。此外,通过铜联吡啶类配合物与乙腈碳碳单键断裂产生的氰根进行原位配位作用,得到了一系列新型的单核和多核氰根桥联的配位化合物和配位聚合物,提供了一种单氰根桥联混价铜配合物的高效制备方法,利用此类催化反应可以大大增加利用低毒性的乙腈作为氰根源替代剧毒氰化物的可能性。本课题组同时发现,研究过程中可以以很高产率合成出的三核混价铜配位化合物具备一定的催化活性:比如其可以在常规条件下经较短时间有效地催化氧化苯甲醛,以较高的产率获得苯甲酸,同时该三核铜混价配位化合物还可以有效地催化 Ullmann 偶联反应。以上研究显示了该类反应的理论和现实意义,说明该类反应具有广阔的发展空间,值得更全面、更深入的研究下去。

**参考文献:**

[1] Yu D H, Shen Q L, Lu L. *J. Org. Chem.*, **2012**,**77**:1798-804
[2] Murahashi S I, Nakae T, Terai H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**:11005-11012
[3] Gunay A, Jones W D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**:8729-8735
[4] Hughes R P, Laritchev R B, Zakharov L N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:6325-6334
[5] Jun C H. *Chem. Soc. Rev.*, **2004**,**33**:610-618
[6] Hughes R P, Zhang D H, Zakharov L N, et al. *Organometallics*, **2002**,**1**:4902-4904
[7] Mueller C, Lachicotte R J, Jones W D. *Organometallics*, **2002**, **21**:1975-1981
[8] Ananikov V P, Musaev D G, Morokuma K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**:2839-2852
[9] Jun C H, Lee D Y, Kim Y H, et al. *Organometallics*, **2001**, **20**:2928-2931
[10]Cohen R, Van der Boom M E, Shimon L J W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**:7723-7734
[11]Meredith J M, Robinson R, Goldberg K I, et al. *Organometallics*, **2012**,**31**:1879-1887
[12]Han Y F, Lin Y J, Hor T S A , et al. *Organometallics*, **2012**, **31**:995-1000
[13]Baillie R A, Tran T, Lalonde K M, et al. *Organometallics*, **2012**,**31**:1055-1067
[14]Balcells D, Clot E, Eisenstein O. *Chem. Rev.*, **2010**,**110**: 749-823
[15]Michel C, Belanzoni P, Gamez P, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**, **48**:11909-11920
[16]Zakzeski J, Behn A, Head-Gordon M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**:11098-11105
[17]Fout A R, Scott J , Miller D L, et al. *Organometallics*, **2009**, **28**:331-347
[18]Ohki Y, Hatanaka T, Tatsumi K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**:17174-17186
[19]Nakao Y, Kashihara N, Kanyiva K S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**:16170-16171
[20]Whited M T, Grubbs R H. *Organometallics*, **2008**,**27**:5737-

6042

[21]Kavara A, Cousineau K D, Rohr A D, et al. *Organometallics*, **2008**,**27**:1041-1043

[22]Zimmermann M, Estler F, Herdtweck E, et al. *Organometallics*, **2007**,**26**:6029-6041

[23]Liang L C, Chien P S, Huang Y L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**:15562-15563

[24]Liang L C, Lin J M, Lee W Y. *Chem. Commun.*, **2005**:2462-2464

[25]Kumar R K, Ali M A, Punniyamurthy T. *Org. Lett.*, **2011**, **13**:2102-2105

[26]Novarino E, Guerrero Rios I, S van der Veer, et al. *Organometallics*, **2011**,**30**:92-99

[27]Ke Z F, Cundari T R. *Organometallics*, **2010**,**29**:821-834

[28]Hu Y C, Tsai C C, Shih W C, et al. *Organometallics*, **2010**, **29**:516-518

[29]Sabiah S, Lee C S, Hwang W S, et al. *Organometallics*, **2010**,**29**:290-293

[30]Zhu B, Wang G W. *Org. Lett.*, **2009**,**11**:4334-4337

[31]Erhardt S, Grushin V V, Kilpatrick A H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**:4828-4845

[32]Cameron T M, Abboud K A, Boncella J M. *Chem. Commun.*, **2001**,**13**:1224-1225

[33]Kumar R K, Ali M A, Punniyamurthy T. *Org. Lett.*, **2011**, **13**:2102-2105

[34]Burmeister J L, Edwards L M. *J. Chem. Soc. A*, **1971**:1663-1666

[35]Gerlach D H, Kane A R, Parshall G W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**,**93**:3543-3544

[36]Cassar L. *J. Organomet. Chem.*, **1973**,**54**:C57-C58

[37]Parshall G W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**,**96**:2360-2366

[38]Favero G, Morvillo A, Turco A. *J. Organomet. Chem.*, **1983**, **241**:251-257

[39]Miller J A. *Tetrahedron Lett.*, 2001,42:6991-6993

[40]Bianchini C, Masi D, Meli A, et al. *Organometallics*, **1986**, **5**:1670-1675

[41]Abla M, Yamamoto T. *J. Organomet. Chem.*, **1997**,**532**:267-270

[42]Brunkan N M, Brestensky D M, Jones W D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:3627-3641

[43]Liu Q X, Xu F B, Li Q S, et al. *Organometallics*, **2004**,**23**: 610-614

[44]Nishihara Y, Inoue Y, Itazaki M, et al. *Org. Lett.*, **2005**,**7**: 2639-2641

[45]Garcia J J, Brunkan N M, Jones W D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**:9547-9555

[46]Garcia J J, Arevalo A, Brunkan N M, et al. *Organometallics*, **2004**,**23**:3997-4002

[47]Brunkan N M, Brestensky D M, Jones W D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:3627-3641

[48]Atesin T A, Li T, Lachaize S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**:7562-7562

[49]Swartz B D, Reinartz N M, Brennessel W W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**:8548-8554

[50]Evans M E, Li T, Jones W D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**:16278-16284

[51]Tanabe T, Evans M E, Brennessel W W, et al. *Organometallics*, **2011**,**30**:834-843

[52]Evans M E, Jones W D. *Organometallics*, **2011**,**30**:3371-3377

[53]Taw F L, White P S, Bergman R G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**:4192-4193

[54]Taw F L, Mueller A H, Bergman R G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:9808-9813

[55]Klei S R, Tilley T D, Bergman R G. *Organometallics*, **2002**, **21**:4648-4661

[56]Evans M E, Li Ting, Jones W D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**:16278-16284

[57]Nakazawa H, Kawasaki T, Miyoshi K, et al. *Organometallics*, **2004**,**23**:117-126

[58]Nakazawa H, Kamata K, Itazaki M. *Chem. Commun.*, **2005**: 4004-4006

[59]Nakazawa H, Itazaki M, Kamata K, et al. *Chem. Asian J.*, **2007**,**2**:882-888

[60]Churchill D, Shin J H, Hascall T, et al. *Organometallics*, **1999**,**18**:2403-2406

[61]Liu Q X, Xu F B, Li Q S, et al. *Organometallics*, **2004**,**23**: 610-614

[62]Zhang X M, Fang R Q. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**:3955-3959

[63]Guo L R, Bao S S, Li Y Z, et al. *Chem. Commun.*, **2009**: 2893-2895

[64]Marlin D S, Olmstead M M, Mascharak P K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**,**40**:4752-4754

[65]Li L L, Liu L L, Ren Z G, et al. *Cryst. Eng. Comm.*, **2009**, **11**:2751-2756

[66]Zhu Y L, Qu L L, Zhang J, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**,**14**:1644-1647

[67]Cui J H, Huang L F, Lu Z Z, et al. *Cryst. Eng. Comm.*, **2012**,**14**:2258-2267

[68]Lu T B, Zhuang X M, Li Y W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:4760-4761

[69]Bond A D, Derossi S, Jensen F, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**:5987-5989

[70]Yang L Z, Li Y, Zhuang X M, et al. *Chem. Eur. J.*, **2009**,**15**: 12399-12407

[71]Xu F, Huang W, You X Z. *Dalton Trans.*, **2010**,**39**:10652-10658

[72]Xu F, Tao T, Zhang K, et al. *Dalton Trans.*, **2013**,**42**:3631-3645

[73]Huang W, Xu F, You X Z. *Chinese Patent*, 201010123274.1. 2012-05-23.

[74]Xu F, Tao T, Liu Q Q, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2012**,**392**:465-468

[75]Hu B, Fu S J, Xu F, et al. *J. Org. Chem.*, **2011**,**76**:4444-4456

[76]Xu F, Peng Y X, Hu B, et al. *CrystEngComm*, **2012**,**14**:8023-8032

[77]Huang W, Tanaka H, Ogawa T. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:11513-11526

[78]Huang W, Masuda G, Maeda S, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, **47**:468-480

[79]Wang L, You W, Huang W, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**,**48**:4295-4305

[80]Huang W, Wang L, Tanaka H, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**:1321-1331

[81]Zhang B, Cao K S, Xu Z A, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**,**24**:3844-3851

[82]Huang W, Tanaka H, Ogawa T, et al. *Adv. Mater.*, **2010**, **22**:2753-2758

[83]Hu B, Xu F, Fu S J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2010**,**363**:1348-1354

[84]Wang L, Tao T, Fu S J, et al. *CrystEngComm*, **2011**,**13**:747-749

[85]Fu S J, Wang L, Tao T, et al. *CrystEngComm*, **2011**,**13**:6192-6199

[86]Hu B, Liu Q Q, Tao T, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2013**,**394**:576-582

[87]Tao T, Peng Y X, Huang W, et al. *J. Org. Chem.*, **2013**,**78**:2472-2481

[88]Hu B, Chen X X, Huang W, et al. *Dalton Trans.*, **2012**,**41**:14309-14315

[89]Tao T, Wang X X, Wang Y N, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2013**,**31**:62-65

[90]XU Feng (徐 枫). *Thesis for the Doctorate of Nanjing University*(南京大学博士论文). **2012**.