



金属二氟卡宾参与的催化偶联反应新进展

张新刚

中国科学院上海有机化学研究所

E-mail: xgzhang@sioc.ac.cn

摘要: 二氟卡宾是一种基态为单线态, 高度活泼但又十分有用的合成中间体, 被大量用于合成含氟材料, 如特氟龙。然而, 二氟卡宾固有的亲电性却使其反应类型相当有限, 并且其活泼的反应性使二氟卡宾很难应用于可控的有机合成反应。理论上分析, 过渡金属同二氟卡宾配合后将会改变二氟卡宾的电子云分布, 从而为其反应性调控提供可能性。但遗憾的是, 已知分离的过渡金属二氟卡宾络合物都缺乏催化反应活性, 金属二氟卡宾参与的催化反应鲜有报道。由于对缺乏相关催化理论的认识和理解, 以致于一直没有实现将金属二氟卡宾利用到已经广泛应用的催化偶联反应中。2015年我们课题组发现了首例金属二氟卡宾参与的催化偶联反应。本次报告主要介绍我们课题组在该领域取得的最新进展, 包括钯催化下二氟卡宾与两个亲电试剂的偶联反应以及铜二氟卡宾络合物的首次分离、表征和相关催化反应。

参考文献:

1. Zeng, X.; Li, Y.; Min, Q.-Q.; Xue, X.-S.; Zhang, X. *Nat. Chem.* **2023**, *15*, 1064.
2. Zhang, X.-Y.; Sun, S.-P.; Sang, Y.-Q.; Xue, X.-S.; Min, Q.-Q.; Zhang, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202306501.
3. Fu, X.-P.; Xue, X.-S.; Zhang, X.-Y.; Xiao, Y.-L.; Zhang, S.; Guo, Y.-L.; Leng, X.; Houk, K. N.; Zhang, X. *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 948.

张新刚研究员简介

张新刚, 博士, 研究员 (博士生导师), 现任先进氟氮材料重点实验室副主任 (中国科学院)。1998 年毕业于四川大学应用化学系, 获得理学学士学位; 2003 年于中国科学院上海有机所获得博士学位; 之后在美国伊利诺伊大学香槟分校从事博士后研究。2008 年 5 月加入中国科学院上海有机化学研究所, 先后任副研究员、研究员。



主要从事有机氟化学研究, 以过渡金属催化为手段, 建立了基于廉价含氟资源小分子的催化偶联研究新体系, 在金属二氟卡宾化学领域取得了原创性成果, 包括发现了首例金属二氟卡宾参与的催化偶联反应, 提出了零价钯二氟卡宾亲核质子化历程, 突破了传统认知; 首次分离了铜二氟卡宾物种, 提出了基于铜二氟卡宾的亲核加成反应机制, 奠定了铜二氟卡宾化学的理论基础。获得国家杰出青年基金资助 (2014), 入选国家万人计划 (2017), 曾获英国皇家化学会氟化学奖 (2015), 中国化学会—英国皇家化学会青年化学家奖 (2015), 中国化学会黄维垣氟化学奖 (2021) 等荣誉。



简介: 陆展, 浙江大学化学系教授, 博士生导师。2003 年和 2008 年毕业于浙江大学化学系分别获理学学士和博士学位, 师从麻生明院士。2008 年, 加入美国威斯康星大学麦迪逊分校化学系, 分别师从 Shannon S. Stahl 教授和 Tehshik P. Yoon 教授从事博士后研究。2012 年底加入浙江大学化学系, 被聘为特聘研究员并开展独立研究工作。2018 年底晋升教授。独立工作后, 研究集中于丰产金属铁、钴不对称催化和可见光催化领域, 提出了适合丰产金属铁、钴的手性配体设计新理念, 建立了低价丰产金属催化新反应和新策略, 促进铁系金属催化发展, 已在 SCI 期刊上发表论文 70 余篇, 包括 *Acc. Chem. Res.* (1), *J. Am. Chem. Soc.* (7), *Angew. Chem. Int. Ed.* (7), *Nat. Commun.* (5), and *Chem* (1), 被他引 5000 余次, 撰写英文章节 4 章, 获授权中国发明专利 10 余项; 曾获国家优秀青年科学基金、国家重点研发计划、Thieme Chemistry Journal Award 等资助和荣誉。

汇报题目: 低价态丰产金属铁、钴不对称催化

汇报内容: 研究基于丰产金属铁、钴原子半径较小、价态、自旋态和配位模式易变等特点, 提出并系统地设计和构建一系列适合铁、钴的新型非 C₂ 对称 NNN 三齿手性配体 (Chiral Unsymmetric Tridentate (CUT) NNN ligand) 及其钴、铁配合物, 并将其应用于铁、钴催化烯烃的不对称氢化和氢元素化反应, 解决了一些贵金属催化剂尚无法实现的挑战性难题。发展的新配体已被国内外多个课题组所采用, 解决不同金属催化以及聚合反应中的一些关键问题, 同时, 相应配体被多家试剂公司商品化。这些结果为解决丰产金属催化反应的催化效率及选择性控制等关键科学问题提供了一些新思路和新方法。

近期代表作 5 篇:

1. Jinyi Wang, Xuzhong Shen, Xu Chen, Yinwei Bao, Jian He, Zhan Lu*, Cobalt-Catalyzed Enantioconvergent Negishi Cross-Coupling of α -Bromoketones, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, doi.org/10.1021/jacs.3c09807.
2. Zhaoyang Cheng,⁺ Minghua Li,⁺ Xu-Yang Zhang, Yue Sun, Qing-Lei Yu, Xing-Hong Zhang*, Zhan Lu*, Cobalt-Catalyzed Regiodivergent Double Hydrosilylation of Arylacetylenes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62(1), e202215029.
3. Peng Lu,⁺ Hongliang Wang,⁺ Yihui Mao, Xin Hong*, Zhan Lu*, Cobalt-Catalyzed Enantioconvergent Hydrogenation of Minimally Functionalized Isomeric Olefins, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144(38), 17359–17364.
4. Chenhui Chen,⁺ Hongliang Wang,⁺ Tongtong Li,⁺ Dongpo Lu, Jiajing Li, Xie Zhang, Xin Hong*, Zhan Lu*, Cobalt-Catalyzed Asymmetric Sequential Hydroboration/Isomerization/Hydroboration of 2-Aryl Vinylcyclopropanes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61(30), e202205619.
5. Yufeng Sun, Jun Guo, Xuzhong Shen, Zhan Lu*, Ligand relay catalysis for cobalt-catalyzed sequential hydrosilylation and hydrohydrazidation of terminal alkynes, *Nat. Commun.* **2022**, 13, 650.



新型半三明治铁配合物：分子活化与催化反应研究

王文光

北京师范大学化学学院

E-mail: wwg@bnu.edu.cn

摘要：金属酶的催化中心多由铁、镍、钼等非贵金属构成，它们在自然界中高选择性进行化学合成和转化。利用“金属-配体”、“金属-金属”等多组分协作是酶催化的重要特征。将酶催化理念应用于廉价金属配合物的设计和研究中，对于发展廉价金属催化化学具有重要意义。近年来，我们将“金属-配体协同”策略引入到半三明治铁、钴、镍、钼配合物的设计中，发展了一类新的M-X型（其中X = S, O 或 NH）催化剂 $Cp^*M(1,2-R_2PC_6H_4X)$ ，用于催化不饱和官能团的硼氢化、锡氢化反应等。这类M-X型协同催化体系具有反应条件温和、适用底物范围广、反应选择性好等优点。该报告主要介绍通过调控 Fe-X（金属-阴离子键）的反应活性分别控制反应试剂和底物的活化，探讨从源头控制催化反应的选择性；另外，这类Fe-X配合物还是活泼的电催化剂，能在低过电位下催化NH₃氧化、HCOOH和CO₂的可逆转化等。

参考文献：

4. Li, Y.; Chen, J.-Y.; Miao, Q.; Yu, X.; Feng, L.; Liao, R.-Z.*; Ye, S.*; Tung, C.-H.; **Wang, W.*** *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 4365.
5. Liu, J.; Song, H.; Wang, T.; Jia, J.; Tong, Q.-X.*; Tung, C.-H.; **Wang, W.*** *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 409.
6. Yu, X.; Pang, M.; Zhang, S.; Hu, X.; Tung, C.-H.; **Wang, W.*** *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 11454.

王文光教授简介

王文光，博士，北京师范大学教授；2005年本科毕业于武汉大学；2010年博士毕业于中国科学院理化技术研究所；2010-2014年，在美国伊利诺伊大学香槟分校（UIUC）化学系做博士后；2014年-2020年任山东大学教授；2020年至今任北京师范大学教授，同年获国家自然科学基金优秀青年基金资助。



主要围绕“金属-配体”、“金属-金属”等多组分协同反应体系开展研究工作。利用酶催化中的“金属-配体协同”策略，设计合成了一系列新型半三明治铁、钴、镍、钼等配合物，研究了温和条件下廉价金属催化有机不饱和化合物的还原转化反应；在分离表征反应中间体基础上，探索化学键活化与反应选择性控制的关系。独立工作以来，在国际化学期刊发表学术论文 50 余篇。



铜系金属-金属键化学

朱从青

南京大学 配位化学国家重点实验室

E-mail: zcq@nju.edu.cn

摘要: 金属元素占据元素周期表的半壁江山，金属-金属键作为研究合金与金属分子配合物之间的桥梁载体，吸引了人们的极大关注。*d*区过渡金属之间的成键得到飞速发展，为深入研究过渡金属的成键本质与潜在应用奠定了丰富的物质基础。相对而言，*f*区铜系金属参与的金属-金属键受限于合成方法少、产物稳定性差、难以表征等因素而发展缓慢。基于软硬酸碱理论，我们设计了一类新型“双层N-P配体”，可用于构筑一系列铜系金属-过渡金属单键、双键、三键，甚至铜系金属-铜系金属单键等。我们发现双层N-P配体中P原子不仅可以与过渡金属整合，构筑铜系金属-金属键，还可以作为亲核试剂，参与小分子活化。

参考文献:

7. Feng G, Zhang M, Shao D, Wang X, Wang S, Maron L*, **Zhu C***, *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 248.
8. Wang P, Douair I, Zhao Y, Ge R, Wang J, Wang S, Maron L*, **Zhu C***, *Chem.* **2022**, *8*, 1361.
9. Zhu, Q, Fang, W, Maron L, **Zhu C***, *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 1718.

朱从青教授简介

朱从青，博士，教授（博士生导师）。2008年于安庆师范大学获学士学位；2014年于厦门大学获博士学位（导师：夏海平教授）；随后在能源材料化学协同创新中心和麻省理工学院从事博士后研究（导师：Richard R. Schrock教授）；2016年入职南京大学化学化工学院、配位化学国家重点实验室，开展独立研究工作。已发表学术论文58篇，近5年通讯作者论文包括



Nat. Chem.、*Natl. Sci. Rev.*、*CCS Chem.*、*PNAS*、*Chem*、*JACS*、*Angew. Chem.*、*Nat. Commun.*、*Acc. Chem. Res.*、*Chem. Soc. Rev.*等。曾获得/入选国家“万人计划”青年拔尖人才（2020年）、国家自然科学基金二等奖（排名4/5，2020年）、中国化学会黄耀曾金属有机化学青年奖（2021年）、中国化学会菁青化学新锐奖（2021年）、中国科协青年人才托举工程（2017年）、江苏省杰出青年基金（2022年）、江苏省双创人才（2018年）、江苏特聘教授（2017年）等。目前主要从事铜系金属有机化学和小分子活化转化研究。