

低配位 Cu-MOFs 催化末端炔烃硼氢化反应的研究

王怀标, 胡天丁*

(昆明理工大学化学工程学院, 云南 昆明 650500)

摘要:通过调控水热合成条件制备了 Cu-TDCB 和 Cu-TDCH 两种非均相催化剂应用于催化末端炔烃硼氢化反应。傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、X 射线衍射 (XRD) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 等表征结果证实, Cu-TDCs 结晶度良好, Cu-TDCH 二聚体具有较低的 Cu-O 配位数, 且 Cu(I)/Cu(II) 含量明显高于 Cu-TDCB。性能测试中, Cu-TDCH 表现出更加优异的催化活性、广泛的底物普适性和循环稳定性。机理研究表明, 反应遵循可能的质子氢转移路径, Cu(I)/Cu(II) 结构协同促进硼氢化底物活化过程。为低配位 Cu-MOFs 材料的结构设计及其在炔烃硼氢化反应中的应用提供了新的思路。

关键词:低配位模式; 末端炔烃; Cu-MOFs; (*E*)-乙烯基硼酸酯; 高效硼氢化

中图分类号: O621.251

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)S1-0249-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.041

Study on less-coordinated Cu-MOFs catalysis of terminal alkyne hydroboration

WANG Huai-biao, HU Tian-ding*

(Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: The synthesis of two heterogeneous catalysts, Cu-TDCB and Cu-TDCH, was achieved by meticulously regulating the hydrothermal conditions to facilitate the catalysis of terminal alkyne hydroboration. The characterization results, incorporating Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), demonstrate that Cu-TDCs manifest notable crystallinity. Conversely, the Cu-TDCH dimer exhibits a diminished Cu-O coordination number and a conspicuously elevated Cu(I)/Cu(II) ratio in comparison to Cu-TDCB. The findings of the performance testing indicated that Cu-TDCH demonstrates superior catalytic activity, extensive substrate universality and exceptional cycling stability. Mechanistic studies indicate that the reaction follows a possible proton-hydrogen transfer pathway, with the Cu(I)/Cu(II) structure synergistically promoting substrate activation during borohydride reaction. It provides novel insights into the structural design of low-coordination Cu-MOFs and their application in alkyne borohydride reactions.

Key words: low-coordination mode; terminal alkynes; Cu-MOFs; (*E*)-vinylboronates; efficient hydroboration

(*E*)-乙烯基硼酸酯作为末端炔烃硼氢化反应的关键产物, 是一类兼具优异官能团耐受性和多样转化潜力的多功能中间体。其可通过 Suzuki-Miyaura 偶联、Petasis 反应等路径实现复杂分子构建, 在药物合成(如以苯乙烯基硼酸酯和重氮乙酸乙酯为原料合成环丙沙星等环丙烷类抗生素的关键结构模块)、材料科学及精细化工领域应用广泛^[1-3]。相比于烯烃的脱氢硼化反应, 末端炔烃的硼氢化反应因其高反应活性与原子经济性, 被普遍认为是制备 (*E*)-乙烯基硼酸酯的高效策略。然而, 现有 Rh^[4-5]、Ir^[6]、Pd^[7] 等贵金属催化体系成本高昂且资源稀缺, 而 Ni^[8-9]、Co^[10-11]、Cu^[12-13] 等廉价金属催化体系则面临反应体系复杂、需高温驱动和反

应周期长等瓶颈亟待突破^[14], 难以满足绿色工业化生产需求。

Cu 凭借独特的电子结构与可调控的配位环境, 在炔烃硼氢化反应中备受关注。均相反应体系中, Cu-N 杂环卡宾 (Cu-NHC) 络合物、钳形螯合物等 Cu 配合物虽展现出具有优异的催化活性, 但通常面临模糊配体官能团引入、复杂的配体设计合成过程以及催化剂难以回收等问题。非均相催化体系中, 铜氧化物、铜团簇^[13,15] 和铜单原子^[16] 等材料虽有利于催化剂分离和循环利用, 但仍存在活性位点暴露不足、Cu 物种易团聚、制备重现性差等问题, 制约了其实际应用。金属-有机框架 (MOFs) 则凭借明确的晶体结构、高度有序的孔道及均匀分散的活性位

收稿日期: 2026-02-10; 修回日期: 2026-03-15

基金项目: 国家自然科学基金 (22162016)

作者简介: 王怀标 (2000-), 男, 硕士生, 研究方向为 Cu-MOFs 催化末端炔烃硼氢化反应, wangxiaomu1004@163.com; 胡天丁 (1991-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为 MOFs 的合成与催化反应机理的 DFT 计算研究, 通讯联系人, teddyhu1991@163.com。

点,成为非均相催化的理想平台。为提高硼氢化反应催化效率,研究者通过混合配体合成策略^[17-20],在调控 Cu 配位环境的同时,构建出含 Cu(I)/Cu(II)混合价态 MOFs 材料协同参与催化过程^[13,21]。异价 Cu 位点的协同作用可有效活化硼氢化反应的底物分子,其中 Cu(II)负责稳定关键中间体,Cu(I)则对炔烃具有较强的亲和力,为催化性能提升提供了新路径。

鉴于此,本文以单原子 Cu 配位的 Cu-TDCB 和低配位铜原子二聚体的 Cu-TDCH 为研究对象,系统探究配位环境与金属位点构型对末端炔烃硼氢化反应催化性能的影响。旨在解决传统 Cu 基 MOFs 底物适用性窄、循环稳定性差、反应条件苛刻等问题,开发一种高效、稳定且底物范围广的新型非均相催化剂,为炔烃硼氢化反应的绿色工业化提供新思路与技术看方。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

乙酸铜 $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4, 98\%]$ 、2,5-噻吩二羧酸(2,5-TDC, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{S}$, 98%)、苯乙炔(C_8H_6 , 97%)、联硼酸频那醇酯(B_2pin_2 , $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{O}_4$, 98%)、叔丁醇钠(NaO^tBu , 98%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;甲醇钠(NaOMe , 98%)、乙醇钠(NaOEt , 96%)、碳酸钠(Na_2CO_3 , 99%)、乙酸钠(NaOAc , 99%)、购自上海麦克林生化科技股份有限公司;甲醇(MeOH , 分析纯)、乙醇(EtOH , 分析纯)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、乙腈(MeCN)、二氯甲烷(DCM),购自天津大茂化学试剂厂。

1.2 仪器

ISMART IS2204E 型电子分析天平,四川艾斯玛特仪器设备有限公司生产;TGL-16M 型台式高速离心机,湖南湘仪实验仪器开发有限公司生产;SCIENTZ-12N/A 型冷冻干燥机,宁波新芝生物科技股份有限公司生产;HMS-203D 型加热型磁力搅拌器,上海沪析实业有限公司生产;Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪,美国赛默飞世尔科技公司生产;Bruker Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪,德国布鲁克科技有限公司生产;Rigaku Miniflex 600 型 X 射线衍射仪,日本理学公司生产;Thermo Apreo2S 型扫描电子显微镜,美国赛默飞世尔科技公司生产。

1.3 Cu-TDCB 和 Cu-TDCH 的合成

Cu-TDCs 是根据已报道的合成方法进行合

成^[22]。首先通过将 50 mg 2,5-TDC 溶解在无水乙醇中,然后在超声波清洗器中超声处理 5 min 制备 10 mL 水溶液,该溶液标记为溶液 A。溶液 B 是通过将 100 mg $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ 溶解在 10 mL 去离子水中,并在室温下剧烈搅拌 5 min,然后超声处理 1 min 制备的。将溶液 A 和溶液 B 混合后,转移到容量为 50 mL 的聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中,在 80℃ 下保持 12 h。冷却后,将深蓝色产物离心、使用乙醇和去离子水反复清洗,并冷冻干燥 24 h,产物命名为 Cu-TDCB。

溶液 A 是按照上述相同的方案制备,同时将 100 mg $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ 溶解在 10 mL 无水乙醇中,并在室温下剧烈搅拌 5 min,然后超声处理 1 min,所得溶液标记为溶液 C。将溶液 A 和溶液 C 混合后,转移到容量为 50 mL 的聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中,在 60℃ 下保持 12 h。冷却后,将深蓝色产物离心、使用乙醇和去离子水反复清洗,并冷冻干燥 24 h,产物命名为 Cu-TDCH。

1.4 催化末端炔烃硼氢化反应一般程序

将 0.5 mmol 苯乙炔、1 mmol B_2pin_2 、5 mg 催化剂、0.5 mmol 碱、1 mL 溶剂按照顺序加入到 5 mL 史莱克管中,在室温 25℃ 下搅拌 30 min。反应结束后,经过滤,使用氘代氯仿(CDCl_3)作为溶剂、均三甲苯为内标物,进行¹H NMR 产率测定。

1.5 自由基清除和氘代实验

在进行炔烃硼氢化反应自由基清除实验时,分别将 2 种自由基捕获剂 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)和邻甲酚(*o*-Cresol)加入到反应体系中,以清除反应可能产生的自由基。在进行炔烃硼氢化反应氘代实验时,使用氘代甲醇(CD_3OD)代替 MeOH 作为溶剂进行实验,根据产物中的 H/D 来源判断反应是否涉及质子转移过程。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射(XRD)表征分析

通过 XRD 表征对材料的晶体结构进行研究,图 1 为 Cu-TDCs 的 XRD 图谱。由图可知,Cu-TDCH 与 Cu-TDCB 均具备明显的特征峰,表明其结晶度良好,成功合成了目标结构。Cu-TDCH 主要衍射峰位于 $2\theta = 9.1$ 、15.2、18.5、24.0°,对应于 Cu-TDCH 的(011)、(002)、(022)和(122)晶面,相较于 Cu-TDCB 单一配位情况的出峰信号更加复杂,与文献中报道的 Cu-TDCH 晶体结构一致^[22],证实了低配位铜二聚体 MOF 结构的成功构建。

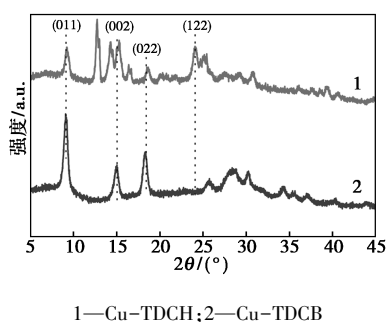


图1 Cu-TDCs的XRD图谱

2.2 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 表征分析

在 Cu-TDCs 的 FT-IR 光谱(图 2)中,观察到 3 091、1 662、1 263、751 cm^{-1} 附近的峰,这些峰可分别归因于 COOH 的 O—H 振动、COOH 的 C=O 拉伸振动、COOH 的 C—O 拉伸振动和 C—S—C 对称拉伸振动。Cu-TDCB 和 Cu-TDCH 的 FT-IR 特征峰与 2,5-TDC 有机接头的特征峰类似,除了 C=O 的拉伸振动峰之外^[23]。具体而言,Cu-TDCB 中的 O—H 和 C=O 峰消失,而 Cu-TDCH 中的这些峰可能由于配体的 O 与 Cu 原子配位而减弱。因此可以得出结论,Cu-TDCB 中的 Cu 阳离子与更多的 O 原子配位,而 Cu-TDCH 中的 Cu 阳离子与较少的 O 原子配位^[24]。

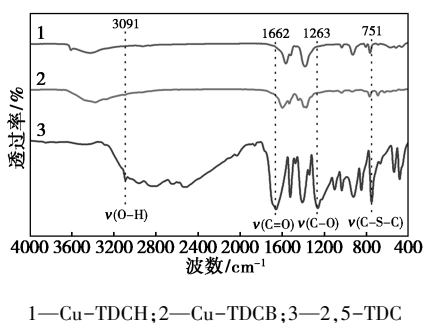
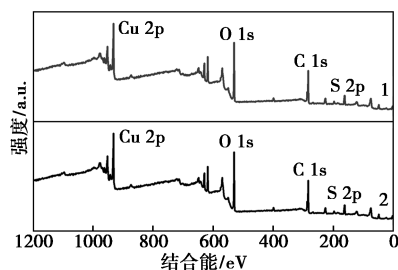


图2 2,5-TDC与Cu-TDCs的FT-IR光谱

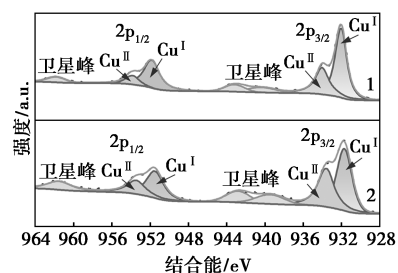
2.3 X 射线光电子能谱 (XPS) 表征分析

为了获得 Cu-TDCs MOFs 中 Cu 元素存在的价态及其对应配位环境的信息,测量了 X 射线光电子能谱,测试结果如图 3 所示。XPS 总体扫描清晰显示了 Cu-TDCB 和 Cu-TDCH 中均存在 Cu、C、S 和 O 元素。在 Cu 2p 图谱中,在 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 区域分别为 934.1 eV 和 953.9 eV 处 Cu^{2+} 的特征峰,同时在 940.2、961.8 eV 处出现了 Cu^{2+} 的卫星峰,而在 $2p_{3/2}$ 区域内位于 932.0 eV 和 $2p_{1/2}$ 区域内位于 951.9 eV 处的峰归因于 Cu^+ ^[19,25]。上述结果表明 Cu-TDCs 框架中共存 Cu^+ 和 Cu^{2+} , 计算得到 Cu-TDCH 中 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 的摩尔比为 1.78, 高于 Cu-TDCB

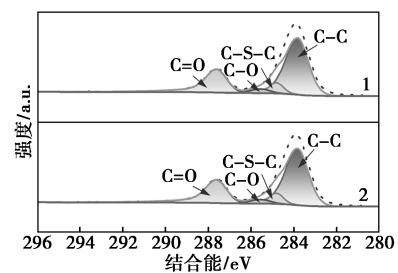
的 1.35,这与 FT-IR 分析显示的 Cu-TDCH 中 Cu 原子的未饱和配位一致。由 C 1s、O 1s 和 S 2p 的图谱可以得到 Cu-TDCs 中 Cu—O 键及配体的存在。说明配体去质子化并成功纳入 MOFs 框架结构中。



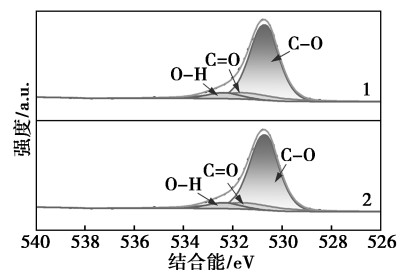
(a) 全谱图



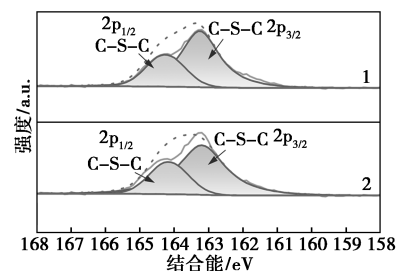
(b) Cu 2p



(c) C 1s



(d) O 1s



(e) S 2p

1—Cu-TDCH;2—Cu-TDCB

图3 Cu-TDCs的XPS谱图

2.4 扫描电子显微镜 (SEM) 表征分析

使用扫描电子显微镜 SEM 对 Cu-TDCB 和 Cu-TDCH 材料的微观形貌进行探究, 所得结果如下图 4 所示。从图中可以看出, 两种 Cu-TDC 结构均呈现棒状结构, 单一配位模式下的 Cu-TDCB 材料的形态较为完整但聚集现象严重, 而 Cu-TDCH 的分布较为分散, 暴露出更多的空隙和活性位点, 更有利于催化过程中的传质。

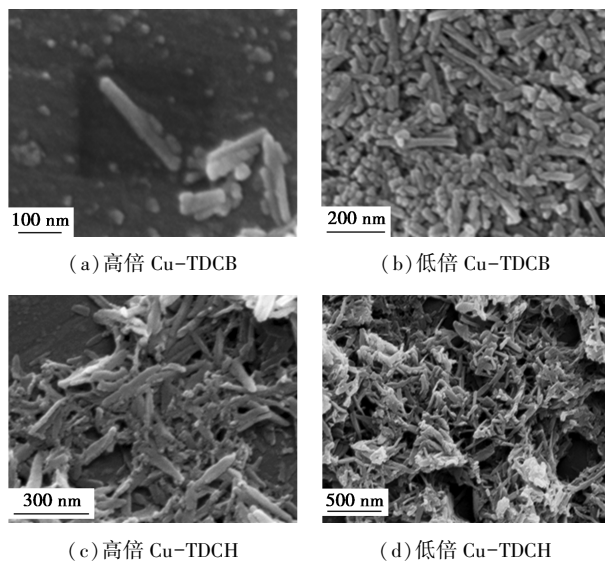


图 4 Cu-TDCs 的 SEM 图像

2.5 催化末端炔烃硼氢化反应性能研究

为了进一步探索 Cu-TDCB 和 Cu-TDCH 结构与催化性能之间的关系, 选择苯乙炔作为模型底物进行催化末端炔烃硼氢化的研究, 实验结果如表 1 所示。在最初的探索实验过程中, 在空气氛围下, 将 0.5 mmol 苯乙炔、1 mmol B_2pin_2 、10 mg 催化剂、0.5 mmol NaOEt、1 mL EtOH 在室温下反应 30 min, 结果表明两种催化剂仅得到目标产物 β -(E)-苯乙炔基硼酸酯, 其中 Cu-TDCH 表现出较高催化性能, 产率 95%, 大于使用 Cu-TDCB 作为催化剂时的产率(条目 1~2)。Cu-TDCH 的高催化活性可能源于其本身的低配位模式暴露出较多的活性位点以及 Cu(I)/Cu(II) 二聚体之间存在的协同催化作用。因此, 通过改变催化剂投入量、碱和溶剂的类型来进一步优化 Cu-TDCH 催化苯乙炔硼氢化反应体系。在无催化剂和没有碱的条件下几乎得不到目标产物(条目 3~4), 说明了非均相催化剂 Cu-TDCH 和碱性环境对催化硼氢化反应转化过程发挥着不可或缺的作用。通过将催化剂的投入量减少为 5 mg, 便于后续碱和溶剂的筛选, 产率有所下降(条目 5)。在使用 NaOMe 和 NaO'Bu 作为碱时, 产率均显著提升

(条目 6~7), 而使用无机碱 Na_2CO_3 和 NaOAc 提供碱性环境时产率相对较低(条目 8~9), 考虑到 NaO'Bu 的成本和空间位阻效应, 选择 NaOMe 作为反应的最佳碱来源。随后, 还研究了不同溶剂类型对反应的影响, 包括质子型溶剂、非质子型溶剂和混合溶剂。当使用质子型溶剂 MeOH 时达到 99% 的产率, 而使用 t -BuOH 时产率较低, 这可能是由于其质子提供能力受其较大的空间位阻影响而有所减弱(条目 10~11)。在使用 DMF、1,4-dioxane、MeCN、DCM 和 n -Hexane 这些非质子型溶剂时, 硼氢化的产率较低(条目 12、14~17), 值得注意的是在使用 DMF 和 H_2O (体积比 1:1) 的混合溶剂时, 产率相较于 DMF 而言明显提高(条目 13), 这可能是由于混合溶剂中的 H_2O 在反应过程中为产物的生成提供质子 H 来源, 侧面说明了硼氢化反应过程中可能涉及的质子 H 转移的反应路径。基于对反应体系的相容性、反应效率、后处理便捷性及经济性的综合考虑, 选择 MeOH 作为该体系下的最佳反应溶剂。根据上述实验结果, 最终选择 NaOMe 和 MeOH 分别作为该体系最佳反应条件下的碱和溶剂, 进行后续的实验研究。Cu-TDCH 对催化苯乙炔的硼氢化过程

表 1 Cu-TDCs 催化苯乙炔硼氢化反应条件优化

条目	催化剂	碱	溶剂	产率/%
1	Cu-TDCB	NaOEt	EtOH	50
2	Cu-TDCH	NaOEt	EtOH	95
3	None	NaOEt	EtOH	0
4	Cu-TDCH	None	EtOH	0
5	Cu-TDCH	NaOEt	EtOH	66
6	Cu-TDCH	NaOMe	EtOH	96
7	Cu-TDCH	NaO'Bu	EtOH	91
8	Cu-TDCH	NaOAc	EtOH	70
9	Cu-TDCH	Na_2CO_3	EtOH	35
10	Cu-TDCH	NaOMe	MeOH	99
11	Cu-TDCH	NaOMe	t -BuOH	21
12	Cu-TDCH	NaOMe	DMF	46
13	Cu-TDCH	NaOMe	DMF/ H_2O	68
14	Cu-TDCH	NaOMe	1,4-dioxane	14
15	Cu-TDCH	NaOMe	MeCN	3
16	Cu-TDCH	NaOMe	DCM	7
17	Cu-TDCH	NaOMe	n -Hexane	1

同时克服了惰性氛围保护、特殊溶剂和较长反应时间这些挑战,实现了温和条件下的高效转化。

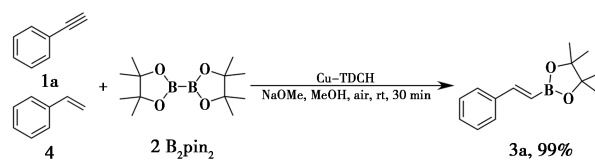
在最佳反应条件下探索了 Cu-TDCH 催化末端炔烃的底物范围,以研究其普遍适用性,实验结果如表 2 所示。令人满意的是,绝大多数端炔底物在无需改变反应体系参数或延长反应时间即可以较高的产率得到目标产物 β -(E)-乙炔基硼酸酯。首先,研究了苯环上带有给电子基团的底物,包括甲基、乙基、叔丁基的末端炔烃,结果都表现出优异的产率 $\geq 96\%$ (3b~3f),而苯环上含有甲氧基官能团的产率降低至 81% (3o)。值得注意的是,对于邻位、间位和对位甲基取代的苯乙炔均能完成高效的硼氢化转化(3b~3d)。随后,我们研究了具有吸电子取代基的末端炔烃(-F、-Cl、-Br、-CHO、-CF₃),结果都能以良好的产率(>90%)得到目标产物(3g~3m),对于不同卤素取代基的苯乙炔 Cu-TDCH 所表现出的催化性能没有明显差异,且不同取代位置的 -Cl 与给电子的甲基取代情况相似均不影响产物生成,能以高产率 $\geq 98\%$ 得到 β -(E)-乙炔基硼酸酯。特别是,不具备苯环结构环己基乙炔仅能得到极少的目标产物(3n),这可能是其本身的独特电子结构和反应活性导致的。此外,还研究了 Cu-TDCH 催化脂肪族和芳香族的末端炔烃的硼氢化过程的催化活性,尤其是对含 N 和 S 杂环的芳香族底物时(3p~3r),仍能保持中等以上的催化效率,产率为 64%~96%,说明了该催化体系具有良好的官能团耐受性。在催化长链以及三元和杂环的脂肪族底物时(3s~3t),同样顺利地完成了硼氢化过程,并未因空间位阻效应而有所下降。上述结果表明,在温和条件下 Cu-TDCH 催化不同类型的端炔底物硼氢化过程仍展现高活性,具有优异的底物普适性。

表 2 Cu-TDCH 催化末端炔烃底物普适性研究

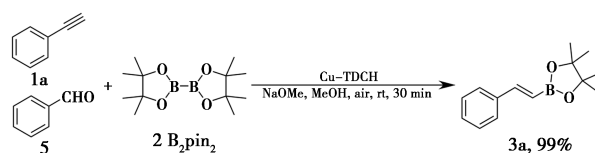
$R_1-C\equiv C + 2 B_2pin_2 \xrightarrow[NaOMe, MeOH, air, rt, 30 min]{Cu-TDCH} R_1-CH=CH-Bpin$	
	3a, 99%
	3b, 99%
	3c, 99%
	3d, 99%
	3e, 99%
	3f, 96%
	3g, 99%
	3h, 99%
	3i, 99%
	3j, 98%
	3k, 99%
	3l, 94%
	3m, 96%
	3n, 2%
	3o, 81%
	3p, 91%
	3q, 85%
	3r, 64%
	3s, 85%
	3t, 73%

为了进一步探索 Cu-TDCH 催化末端炔烃的化学选择性,首先,对分子间含有 C=C 双键和 C≡C

的底物的硼氢化反应进行探索,实验结果如图 5(a) 所示。结果表明,在加入了等量苯乙炔和苯乙烯的硼氢化反应结果中,仅检测到目标产物 β -(E)-乙炔基硼酸酯,并未检测到炔烃硼氢化的产物烷基硼酸酯,这可能是由于末端炔烃较低的 H 原子活性。接着研究了 Cu-TDCH 对不同官能团,醛和炔烃的硼氢化反应活性,实验结果如图 5(b) 所示。选择对于等量的苯甲醛和苯乙炔存在的体系进行硼氢化反应,结果同样仅得到目标产物,醛基上并没发生加成反应。上述结果表明 Cu-TDCH 对末端炔烃的硼氢化反应具有优异的化学选择性。



(a) 对苯乙烯和苯乙炔的选择性硼氢化

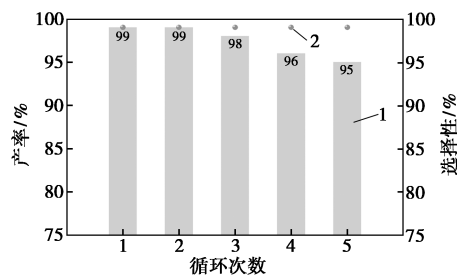


(b) 对苯甲醛和苯乙炔的选择性硼氢化

图 5 Cu-TDCH 对硼氢化反应化学选择性研究

2.6 循环实验和放大实验

将上一反应结束后的混合物进行离心分离出催化剂材料,清洗干燥后用于下一催化实验过程,在循环使用 5 次后得到的实验结果如图 6 所示。从图中可以看出,Cu-TDCH 始终高效选择性催化生成 β -(E)-乙炔基硼酸酯,虽从第 3 次循环开始的催化效率仅略微下降,但在经历 5 次循环后仍保持 $\geq 95\%$ 的催化活性,说明其具有良好的循环稳定性和选择性。在放大实验中,将反应物的投入量、反应体系增至原来的 40 倍,无需延长反应时间,Cu-TDCH 仍可在温和条件下实现乙炔基硼酸酯高产率 99% 的催化合成,具有走向工业化应用的潜力。



1—产率;2—选择性

图 6 Cu-TDCH 循环催化性能

2.7 机理探究实验

为了进一步研究 Cu-TDCH 催化末端炔烃的硼氢化机理,分别进行了氘代实验和自由基清除实验。之前报道的研究表明,在氘标记实验中, β 位的 H 可能来源于溶剂分子中的 H 原子。为了探究 Cu-TDCH 催化苯乙炔硼氢化反应体系的质子 H 来源,使用氘代甲醇 CD_3OD 代替原体系中的甲醇进行反应。使用氘代甲醇作为反应的溶剂,结果仅产物的 α 位仅检测到 D,氘代率为 99%,这说明产物 α 位的 H 来源于溶剂分子。为了进一步探究反应过程中是否涉及自由基,进行了自由基清除实验,分别使用了 BHT 和 *o*-Cresol 作为自由基清除剂,结果显示产率不受影响,排除了体系中以自由基途径进行硼氢化反应的可能性。综上,Cu-TDCH 催化末端炔烃硼氢化的反应路径可能涉及溶剂分子中的质子 H 的转移,与大多数已报道的质子 H 转移路径一致(图 7)。

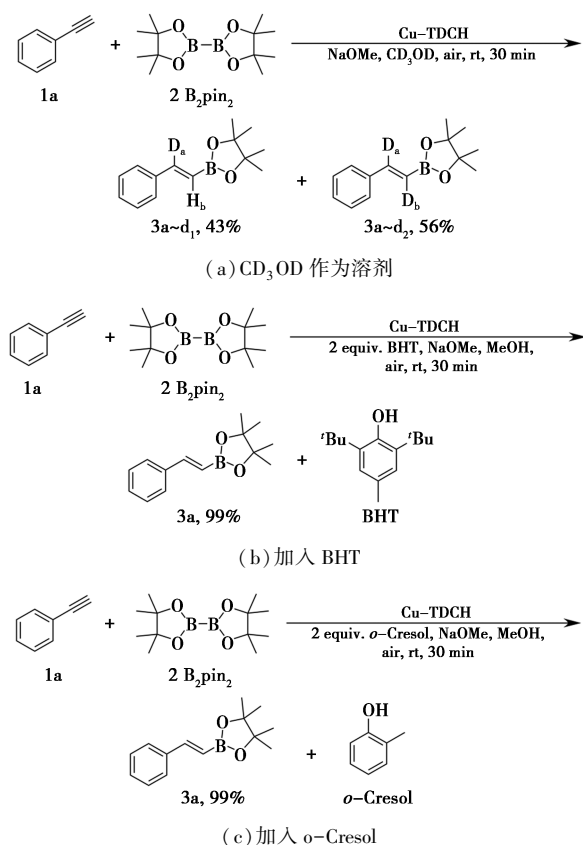


图 7 Cu-TDCH 催化硼氢化反应机理研究

结合 Cu-TDCH 二聚体结构特征以及已报道的质子 H 转移路径,提出以下可能的 Cu-TDCH 催化末端炔烃硼氢化反应路径,如图 8 所示。首先,催化活性中心 Cu(I)/Cu(II) 二聚体 I 分别吸附反应体系中的 B_2pin_2 和 MeO^- 形成 II;随后, B_2pin_2 其中的一个 B 原子受到 MeO^- 碱性基团的活化,伴随着

Cu(I) 吸附炔烃形成 III;由于 MeO^- 本身的电子转移到 B 原子上,使得 B—B 键处于不稳定的状态,经历 B—B 键断裂后脱除副产物 $MeOBpin$,另一单硼基团 $Bpin^-$ 被 Cu(II) 吸附形成 IV;呈电负性的 $Bpin^-$ 会进一步转而去进攻活化位于苯乙炔的末端的 β 位的 C 原子,伴随着 Cu(II) 吸附溶剂分子 $MeOH$ 形成 V,这一过程由于 β 位的 C 原子处于负电荷的状态,C≡C 因此变得不再稳定向 C=C 的状态转变,使得 α 位的 C 原子处于缺电子的状态;接着,体系中存在的 $MeOH$ 受到 α 位的 C 原子吸引,使得 $-OH$ 变得不再稳定,经历去质子化后 H 原子转移到 α 位的 C 原子上,生成目标产物 β -(E)-乙烯基硼酸酯和 MeO^- 形成 VI;最终目标产物脱离,催化剂得以再生。由上述反应的机理路径结合催化性能测试的结果可以得知,Cu-TDCH 中 Cu(I)/Cu(II) 二聚体的协同催化作用,显著提升了末端炔烃硼氢化反应的转化效率,是实现温和条件下高效硼氢化反应的关键因素。

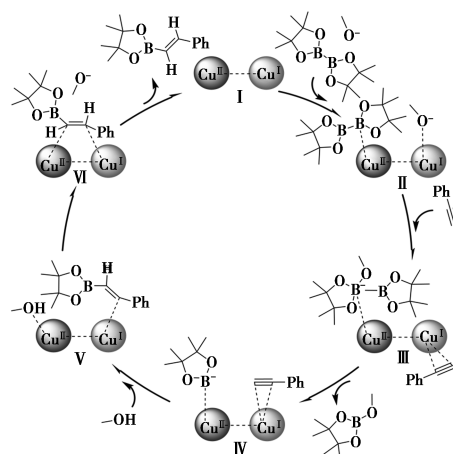


图 8 Cu-TDCH 催化末端炔烃硼氢化反应路径

3 结论

通过调控水热合成条件制备出不同配位模式的 Cu-TDCB 与 Cu-TDCH 材料,表征结果证实,与 Cu-TDCB 相比,Cu-TDCH 具有低配位铜二聚体结构,其较高的 Cu(I)/Cu(II) 比例使得其在温和条件下催化末端炔烃硼氢化反应产率高达 99%。该催化剂不仅高效转化 20 种末端炔烃,且经 5 次循环使用后仍保持高催化活性,具有广泛的底物普适性与良好循环稳定性。机理研究表明,该反应体系不涉及自由基路径,遵循可能的质子氢转移机理路径,Cu-TDCH 的优良催化性能源于低配位铜二聚体的协同催化作用。本研究通过调控 Cu-MOFs 的配位

环境与金属位点构型,解决了传统 Cu 基催化剂反应时间长、反应体系苛刻等问题,为末端炔烃硼氢化反应的绿色工业化发展和多活性位点 MOFs 催化剂的设计开发提供了新思路。

参考文献

- [1] Franco T D, Epenoy A, Hu X. Synthesis of E-alkyl alkenes from terminal alkynes via Ni-catalyzed cross-coupling of alkyl halides with B-alkenyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonanes [J]. *Organic Letters*, 2015, 17(19):4910-4913.
- [2] Wen J, Zhang L, He C, *et al.* Alkenyl- and aryl-borane nucleophiles in enantioselective iridium-catalyzed allylic substitution of vinyl epoxides [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(41):36940-36946.
- [3] Carreras J, Caballero A, Pérez P J. Enantio- and diastereoselective cyclopropanation of 1-alkenylboronates; Synthesis of 1-boryl-2,3-disubstituted cyclopropanes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(9):2334-2338.
- [4] Curto S G, Esteruelas M A, Oliván M, *et al.* Insertion of diphenylacetylene into Rh-hydride and Rh-boryl bonds; Influence of the boryl on the behavior of the β -borylalkenyl ligand [J]. *Organometallics*, 2019, 38(21):4183-4192.
- [5] Dietz M, Johnson A, Martínez-Martínez A, *et al.* The [Rh(xantphos)]⁺ catalyzed hydroboration of diphenylacetylene using trimethylamine-borane [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2019, 491:9-13.
- [6] Ding H, Gao W, Yu T, *et al.* Hydroboration and diboration of internal alkynes under iridium catalysis [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2022, 87(2):1526-1536.
- [7] Wan Y, Lu Y, Ren Y, *et al.* Pd-catalyzed hydroboration of vinylarenes with B₂pin₂ [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2024, 89(12):9056-9062.
- [8] Tang X, Feng Y, Tremblay D, *et al.* Phosphino(silyl) nickel complexes for alkene hydroboration catalysis; Steric tuning of pre-catalyst provides high regioselectivity [J]. *ChemCatChem*, 2025, 17(12):e202500376.
- [9] Yalla R, Gevorgyan A. Biobased ligands enable catalysis with base metals [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2025, 367(18):e70060.
- [10] Andruszak P, Pawluć P, Kubicki M, *et al.* E-selective hydroboration of alkynes catalyzed by 3N-donor schiff-base cobalt(II) complex [J]. *Journal of Catalysis*, 2025, 442:115888.
- [11] Chen J, Shen X, Lu Z. Cobalt-catalyzed markovnikov-type selective hydroboration of terminal alkynes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(2):690-694.
- [12] Alamer B, Sagadevan A, Bodiuzzaman M, *et al.* Planar core and macrocyclic shell stabilized atomically precise copper nanocluster catalyst for efficient hydroboration of C—C multiple bond [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(23):16295-16305.
- [13] Wu Z L, Lan X, Gao N, *et al.* Highly efficient hydroboration of alkynes catalyzed by porous copper-organic framework under mild conditions [J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 404:250-257.
- [14] Zhang L J, Yuan J C, Ma L J, *et al.* Selective hydroboration of alkynes via multisite synergistic catalysis by PCN-222(Cu) [J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 401:63-69.
- [15] Jia T, Ai J, Li X, *et al.* Atomically precise copper clusters with dual sites for highly chemoselective and efficient hydroboration [J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1):9551.
- [16] Hu S, Huang J, Gao M, *et al.* Location-specific microenvironment modulation around single-atom metal sites in metal-organic frameworks for boosting catalysis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(3):e202415155.
- [17] Tian L, Song X, Liu Y, *et al.* Defect-engineering improves the activity of Metal-Organic frameworks for catalyzing hydroboration of Alkynes: A combination of experimental investigation and Density functional theory calculations [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 662:263-275.
- [18] Deng Y, Tian L, Song X, *et al.* Regulating microenvironment of Cu-site in HKUST-1 for efficiently promoting alkali-free hydroboration of terminal alkyne under room temperature [J]. *Molecular Catalysis*, 2025, 585:115325.
- [19] Li P, Deng Y, Wang H, *et al.* Elucidating the microenvironment structure-activity relationship of Cu single-site catalysts via unsaturated N,O-coordination for singlet oxygen production [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(44):2407147.
- [20] Wang J, Li S, Chen M, *et al.* Synergistically competitive coordination for tailoring sodium cointercalation potential of graphite [J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1):7628.
- [21] Zhang Z, Ma X, Li Y, *et al.* Heterovalent metal pair sites on metal-organic framework ordered macropores for multimolecular co-activation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(12):8425-8434.
- [22] Yang K, Sun Y, Chen S, *et al.* Less-coordinated atomic copper-dimer boosted carbon-carbon coupling during electrochemical CO₂ reduction [J]. *Small*, 2023, 19(36):2301536.
- [23] Jiang Z, Xu X, Ma Y, *et al.* Filling metal-organic framework mesopores with TiO₂ for CO₂ photoreduction [J]. *Nature*, 2020, 586(7830):549-554.
- [24] Cheng W, Zhang H, Luan D, *et al.* Exposing unsaturated Cu₁-O₂ sites in nanoscale Cu-MOF for efficient electrocatalytic hydrogen evolution [J]. *Science Advances*, 2021, 7(18):eabg2580.
- [25] Wu Q, Zheng G, Li L, *et al.* Enhancing peroxidase-like activity and photothermal property of copper single-atom nanozyme via a cascade competition strategy [J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(22):2422588. ■