

Co@NaKETS-10 双功能催化剂高选择性催化伯胺脱氢制备腈

朱超杰* 王乐乐 孟 荣 王永吉 王 成 王小东

(巢湖学院化学与材料工程学院 合肥 238024)

摘要 使用碱性 NaKETS-10 沸石负载金属 Co 作为双功能催化剂, 在温和条件下催化多种伯胺发生脱氢反应, 实现了高选择性地制备腈。NaKETS-10 晶体中的 -Ti-O-Ti- 链具有电子传输性能, 导致其中的氧原子具有高的电子密度, 因而具有优异的给电子能力。研究发现, NaKETS-10 中富电子氧是伯胺转化过程中的吸附位点, 氨基上的两个 H 原子同时被临近的富电子氧吸附; Co 金属位点与活化后的胺分子配位, 和富电子氧协同催化吸附态胺分子的脱氢反应。此外, 作为非均相催化剂, Co@NaKETS-10 展示出了优异的稳定性, 在循环使用 5 次后没有明显的活性损失。最后, 结合平行实验和对照实验结果, 初步研究了伯胺在 Co@NaKETS-10 催化剂上脱氢历程的基元反应步骤, 并提出了可能的反应机理。

关键词 Co@NaKETS-10; 伯胺; 脱氢反应; 富电子氧

Highly Selective Dehydrogenation of Primary Amine to Nitrile over Bifunctional Co@NaKETS-10 Catalyst

Zhu, Chaojie* Wang, Lele Meng, Rong Wang, Yongji

Wang, Cheng Wang, Xiaodong

(School of Chemical and Materials Engineering, Chaohu University, Hefei 238024)

Abstract Basic zeolite NaKETS-10 was used as a support for Co metal catalyst in the double dehydrogenation reactions of various benzylamines under mild conditions, leading to the high selective formation of nitriles. The -Ti-O-Ti- chain within NaKETS-10 crystal possesses an electron transport function, resulting in the oxygen atom possessing a high electron density and thus acting as an effective electron donor. Research indicates that the electron-rich oxygen in the NaKETS-10 framework is the adsorption and activation site for benzylamine. This study also reveals that the Co metal site coordinates with the activated benzylamine molecule, working in conjunction with the electron-rich oxygen to facilitate the dehydrogenation process of benzylamine. Furthermore, as a heterogeneous catalyst, the Co@NaKETS-10 demonstrates a remarkable stability and maintains its activity even after being recycled at least five times. Combining the results of parallel experiments and controlled experiments, the elementary reaction steps of benzylamine double dehydrogenation on the Co@NaKETS-10 catalyst were investigated, and a possible mechanism was proposed.

Keywords Co@NaKETS-10; primary amine; dehydrogenation reaction; electron-rich oxygen

腈类化合物是一类重要的功能有机分子, 广泛应用在制药行业、生物医学和现代合成化学等领域^[1]。因此, 已经开发了多种有效的方法, 从不同类型的反应物来构建腈类衍生物, 比如 Sandmeyer 反应^[2]、Rosenmund-von Braun 反应^[3]等。以上反应大多需要对反应物进行预活化, 同时需要使用剧毒的氰化试剂, 难以满足现代有机化学对可持续合成的内在要求^[4]。此外, 不可避免的副

产物也会导致产物提纯步骤冗杂。近年来, 人们逐渐意识到伯胺脱氢制备腈是一个有吸引力的策略, 不仅避免了底物的预活化过程, 同步避免了多种有毒氰化试剂的使用^[5]。经过数十年的深入研究, 伯胺脱氢制备腈已经取得了显著成效。

根据反应形式不同, 伯胺脱氢制备腈分为无受体脱氢和需氧化脱氢。无受体脱氢制备腈的唯一副产物是

* Corresponding author. E-mail: chaojiezhu@chu.edu.cn

Received September 22, 2024; revised October 28, 2024; published online November 27, 2024.

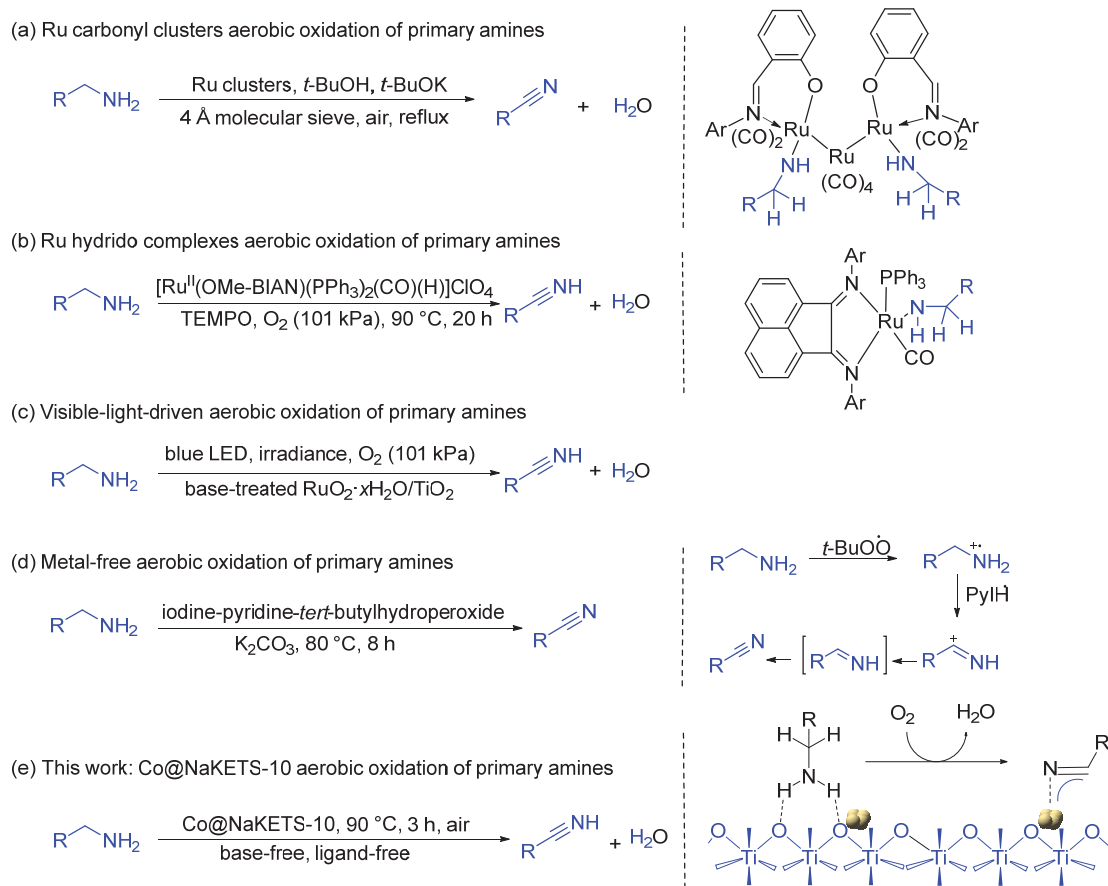
Project supported by the Key Research and Development Plan of Anhui Province (No. 2024AH051331), and the Research Start-Up Funds of Chaohu University (No. KYQD-2023053).

安徽省教育厅重点研发基金(No. 2024AH051331)和巢湖学院科研启动基金(No. KYQD-2023053)资助项目。

高能量密度的清洁能源氢气, 具有高的原子利用率. 因此, 以 Ru 金属有机化合物为典型催化剂的伯胺无受体脱氢最先受到广泛关注. 随着研究的深入, 人们逐渐发现氨基强的亲核性和 β -H 消除高的活化能, 使得胺无受体脱氢制备腈体系需要添加额外的碱或牺牲剂来提高体系反应活性, 即便如此, 反应活性仍然较低^[6]. 此外, 杂环伯胺中的杂原子会和催化剂中的金属中心配位, 引起催化剂失活, 导致底物范围十分受限^[7]. 和无受体脱氢相比, 当伯胺在需氧条件下发生脱氢反应时, β -H 更容易被氧化脱除生成水, 反应活性和产物选择性较高^[8]. 因此, 多种催化体系被开发出来用于苄胺的氧化脱氢反应制备腈. Lin 等^[9]使用 Ru 羰基团簇在温和的条件下实现了苄胺脱氢反应(Scheme 1a), 但是反应中需要用到大量的碱和氧化剂. Lahiri 等^[10]使用 Ru 氢化物催化剂实现了伯胺脱氢反应(Scheme 1b), 虽然避免了碱的使用, 但是额外的氧化剂四甲基哌啶氧化物(TEMPO)仍然需要, 同时需要长的反应时间. 光催化策略也被用来探索开发清洁高效的伯胺需氧氧化工艺. Golovko 等^[11]使用 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 作为光催化剂, 在蓝光照射下实现了伯胺需氧氧化反应(Scheme 1c), 但是低的产物收率、受限

的底物范围以及副产物的生成限制了该方法的进一步发展. 为了避免金属催化剂的使用, Wang 团队^[12]报道了碘-吡啶-叔丁基过氧化氢催化伯胺需氧氧化体系(Scheme 1d). 该体系虽然避免了金属催化剂的使用, 但是大量有机物和碘单质的使用不仅导致产物提纯困难, 而且不可避免导致环境污染. 因此, 考虑到现代有机化学对可持续合成的内在要求, 开发一种清洁、高效的需氧氧化伯胺脱氢制腈的催化体系仍然是重要的.

近年来, 非均相催化剂广泛应用于多种不同类型的化学转化过程, 实现了多种精细化学品的绿色生产工艺. Mizuno 等^[13]使用 Al_2O_3 负载多种金属氢氧化物作为催化剂, 实现了伯胺需氧氧化制备腈, 腈产物收率最高仅为 42%, 且反应中产生多种副产物. 众所周知, 沸石分子筛具有优异的化学稳定性和热稳定性, 被广泛用作载体制备金属基多功能催化剂^[14]. 最近, 在探索硫醇无氧化剂脱氢偶联反应中发现, NaKETS-10 沸石-Ti-O-Ti-链中的富电子氧能够和 SH 中的 H 原子配位, 促进了电子从-Ti-O-Ti-链转移到 S-H 键, 从而削弱 S-H σ 键, 实现了硫醇在无氧化剂条件下的脱氢偶联反应^[15]. 考虑到 NH_2 和 SH 中 H 原子具有相似的亲电性, NaKETS-



图式 1 伯胺转化为腈的方法
Scheme 1 Reaction protocols of primary amine dehydrogenation to nitrile

10 沸石-Ti-O-Ti-链中富电子氧通过相似的方式活化 N—H σ 键具有潜在的可能性. 因此, 用 NaKETS-10 负载金属 Co 作为催化剂, 探索了其对于伯胺需氧氧化脱氢反应的活性(Scheme 1d). 初步研究发现, Co@NaKETS-10 催化剂催化伯胺需氧氧化脱氢反应具有好的反应活性和底物范围, 包括杂原子底物也能被很好地兼容. 此外, 该催化剂具有好的稳定性, 在没有明显活性损失的情况下至少重复使用 5 次.

1 结果与讨论

参照文献方法合成了 NaKETS-10 沸石^[16]. 采用离子交换法将金属钴引入到 NaKETS-10 上. 离子交换的实验过程如下: 称量 2.0 g NaKETS-10 粉末倒入 100 mL 烧杯中; 称取适量 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 倒入 80 mL 去离子水中, 超声 20 min, 充分溶解后倒入上述 100 mL 烧杯中. 在 60 °C 搅拌处理 48 h. 交换结束后, 冷却至室温, 随后过滤得到滤饼, 并用大量去离子水清洗滤饼, 除去物理吸附在 NaKETS-10 表面的 Co^{2+} . 随后, 经过滤、干燥后在 220 °C 煅烧 4 h, 获得浅粉色粉末样品, 即为 Co@NaKETS-10 催化剂.

对合成的 Co@NaKETS-10 催化剂进行了 X 射线粉末衍射(XRD)、 N_2 吸脱附及高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)表征, 对催化剂的拓扑结构、

织构参数(表 1)和金属形态进行了系统表征(图 1). 由图 1a 可知, 合成的材料具有 ETS-10 沸石典型的衍射峰, 经过离子交换处理后衍射峰未发生明显变化. 此外, 在 Co@NaKETS-10 催化剂的衍射谱图中未发现 Co 金属的衍射峰, 说明 Co 金属在 NaKETS-10 表面高度分散. NaKETS-10 沸石的吸脱附曲线在相对压力(p/p_0)为 0.44~1.0 范围内, 出现了明显的回滞环, 说明晶体内存在介孔结构(图 1b). 在 Co@NaKETS-10 上出现了类似的回滞环, 且两种孔径集中在 10.3 nm(图 1b), 说明 Co 金属未堵塞 NaKETS-10 的孔道. 通过催化剂的 HAADF-STEM 图像可知, Co 金属在载体表面分散良好, 形成 2~4 nm 的颗粒(图 1c). 催化剂的扫描电镜能量色散谱(EDS)成像再次证明金属 Co 均匀分布在 NaKETS-10 表面.

紧接着, 分别使用电感耦合等离子体光度发射光谱(ICP-OES)和 X 射线光电子能谱(XPS)检测了催化剂上 Co 金属的真实含量和价态, 结果如表 1 所示. 通过比较载体和催化剂的织构参数可知, 除了催化剂的比表面积和外表面积略有降低外, 其微孔孔容和介孔孔容完全一致. Co@NaKETS-10 催化剂上金属 Co 真实负载的质量分数为 2.76%, 价态是 +2 价.

使用苄基胺(**1a**, 0.3 mmol)作为模型反应物考察了 Co@NaKETS-10 的催化活性. 如表 2 所示, 在无催化剂

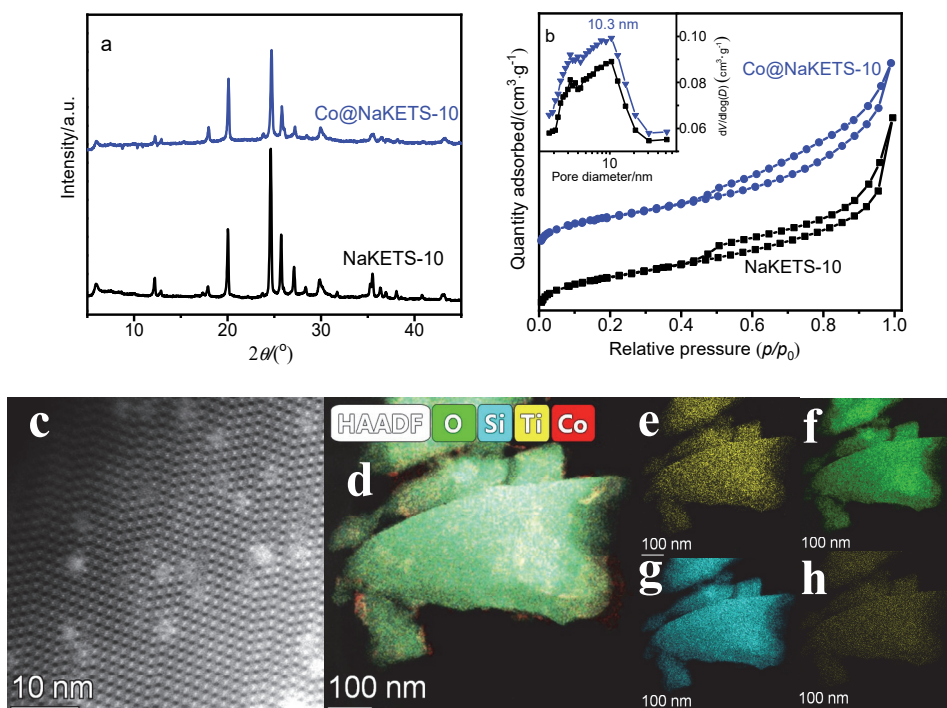


图 1 NaKETS-10 和 Co@NaKETS-10 的(a) XRD 谱图和(b) N_2 吸-脱附曲线; Co@NaKETS-10 催化剂的(c) HAADF-STEM 图和(d)~(h) EDS 图

Figure 1 (a) XRD spectrums and (b) N_2 adsorption-desorption curves of NaKETS-10 and Co@NaKETS-10; (c) HAADF-STEM and (d)~(h) EDS images of Co@NaKETS-10 catalyst

表 1 载体和催化剂的织构参数、金属负载量及金属价态

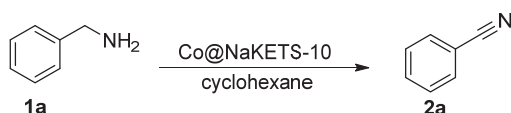
Table 1 Texture parameters, metal loading and metal valence of support and catalyst

Sample	$S_{\text{BET}}^a/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}}^b/(\text{m}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$S_{\text{ext}}^c/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{mes}}^d/(\text{m}^3\cdot\text{g}^{-1})$	Co loading ^e /%	Co valence state ^f
NaKETS-10	335	0.12	89	0.12	—	—
Co@NaKETS-10	324	0.12	83	0.12	2.76	+2

^a BET surface area. ^b Microporous volume. ^c External surface area, including mesoporous surface area. ^d Mesoporous volume. ^e Measured by ICP-OES. ^f Measured by XPS.

表 2 反应条件优化^a

Table 2 Condition optimization



Entry	Catalyst	Temperature/°C	Time/h	GC Yield/%
1	No	90	2	n.d. ^b
2	NaKETS-10	90	2	n.d.
3	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	90	2	n.d.
4	KNO ₃	90	2	n.d.
5	NaNO ₃	90	2	n.d.
6	Co@NaKETS-10 ^c	90	2	n.d.
7	Co@NaKETS-10	90	2	94
8	Co@NaKETS-10	90	3	100
9	Co@NaKETS-10	80	3	59
10	Co@NaKETS-10	100	2	95
11	Co@NaKETS-10	100	3	100

^a Reaction conditions: 1a (0.3 mmol), air, catalyst (10 mg), cyclohexane (1.0 mL). ^b n.d. = no detected. ^c N₂ atmosphere.

条件下反应不能进行(表 2, Entry 1). 载体 NaKETS-10、金属前驱物 Co(NO₃)₂·6H₂O 以及平衡阳离子对应的硝酸盐对 1a 的脱氢反应都没有活性(表 2, Entries 2~5). 在氮气氛围中, Co@NaKETS-10 对 1a 的脱氢反应没有活性(表 2, Entry 6). 正如预期, 在空气氛围中 Co@NaKETS-10 对 1a 的脱氢反应表现出了明显的催化活性, 且受温度和反应时间影响(表 2, Entries 7~11). 在 90 °C 反应 2 h, 2a 的收率是 94%(表 2, Entry 7); 延长反应时间到 3 h 时, 2a 收率升高至 100%(表 2, Entry 8). 当在 80 °C 反应 3 h 后, 2a 的收率仅为 59%(表 2, Entry 9). 升高反应温度到 100 °C, 反应仍需 3 h 才能获得理想的产物收率(表 2, Entries 10, 11). 因此, 确定的最佳反应条件是在 90 °C 反应 3 h.

在获得上述较理想的反应条件后, 对 Co@NaKETS-10 催化伯胺需氧化脱氢反应的底物范围进行了研究(表 3, 计算收率时忽略了生成的痕量酰胺). 结果表明该催化体系具有一般性, 对伯胺的电子效应不敏感. 无论是带有中性取代基(2a)、给电子取代基(2b~2k)还是吸电子取代基(2l~2t), 都给出了较高的产物收率(>89%). 在反应过程中, 伯胺带有甲基(2b~2d)、甲氧基(2e~2g)、氨基(2h~2i)、乙烯基(2j)、乙炔基(2k)以及卤素(2l~

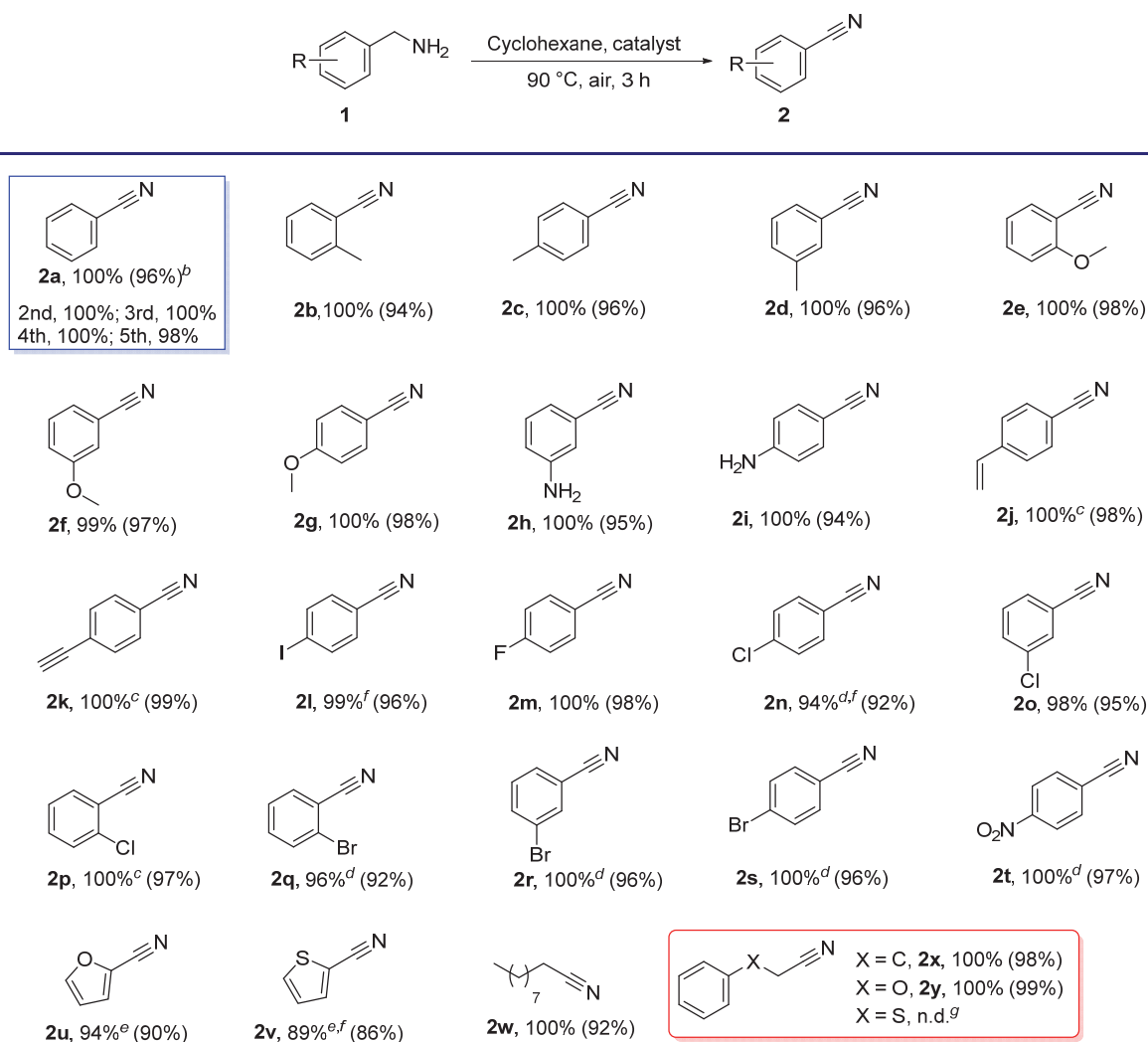
2s)和硝基(2t), 都能被很好地兼容, 尽管需要高的反应温度(2j~2k, 2p)、长的反应时间(2n, 2q~2t)或更多的催化剂(2u~2v). 值得注意的是, 该催化体系对于杂环伯胺同样具有很好的催化活性(2u~2v), 避免了由于金属中心被杂原子毒化造成的催化剂失活. 因此, 该催化剂是 Ru-金属有机催化剂在催化伯胺脱氢制备腈反应中的一个补充. 3-苯基-1-丙胺也能在标准条件下全部转化生成对应的腈(2x), 当和苯环相连的碳原子被氧原子取代后, 仍然能被很好地兼容(2y); 遗憾的是, 当该原子被 S 取代时, 即使在 120 °C 反应 5 h, 仍不能检测到产物. 这很有可能是碳链上的 S 原子阻碍了 NH₂ 上的两个氢原子和 Ti-O-Ti-链中富电子氧配位造成的. 此外, 利用 1a 的脱氢反应, 对 Co@NaKETS-10 催化剂的重复性进行了探索(表 3, 3a). 根据实验结果可知: Co@NaKETS-10 作为一种非均相催化剂, 在伯胺脱氢制备腈的反应中展示出了优异的重复性. 在循环使用 5 次后仍然没有明显的活性损失.

为了获得 Co@NaKETS-10 催化伯胺脱氢生成腈反应机理的初步认识, 首先对 1a 和 1a' 半脱氢产物(1a')的脱氢动力学进行了探究. 如图 2a 所示, 在标准反应条件下, 1a' 在较短的反应时间内全部转化生成目标产物 2a, 此时, 1a 的转化收率仅为 71%. 说明 1a' 中的 C=N 双键能够和催化中心配位进而发生脱氢反应, 1a' 很有可能是 1a 脱氢制备腈反应的中间体. 疑惑的是, 在 1a 的转化过程中并未检测到 1a', 很有可能是生成的中间产物 1a' 吸附在催化剂活性中心上难以脱附造成的. 为了进一步探索 1a 在催化剂上的吸附过程, 接着考察了氨基上一个氢被不同官能团取代后的脱氢反应. 如图 2b 所示, 当氨基上的一个氢分别被 Me、MeO 和 COMe 取代后, 脱氢反应都不能发生. 说明伯胺在 Co@NaKETS-10 催化剂上的脱氢反应需要氨基上的两个氢原子同时和活性位点配位, 或存在能够和活性位点配位的 C=N 双键(1a').

根据以上结果, 可以得出结论: 在 Co@NaKETS-10 催化伯胺脱氢制备腈的反应过程中, 氨基的两个氢原子同时和 Ti-O-Ti-链中富电子氧配位, 在金属 Co 簇的协同催化作用下脱除一分子氢, 生成中间产物 1a', 该中间产物仍然吸附在富电子氧上难以脱附. 随后, 吸附态的 1a' 发生二次脱氢反应生成对应的腈.

表 3 伯胺脱氢反应底物范围探索^a

Table 3 Substrate scope of primary amine dehydrogenation reaction



^a Reaction conditions: **1** (0.3 mmol), cyclohexane (1 mL), catalyst (10 mg) at 90 °C for 3 h, the yield detected by GC instrument. ^b Isolated yield. ^c 100 °C. ^d 5 h. ^e Catalyst of 20 mg. ^f Trace amount of amide product was detected and the GC yield was less than 1%. ^g At 150 °C for 5 h.

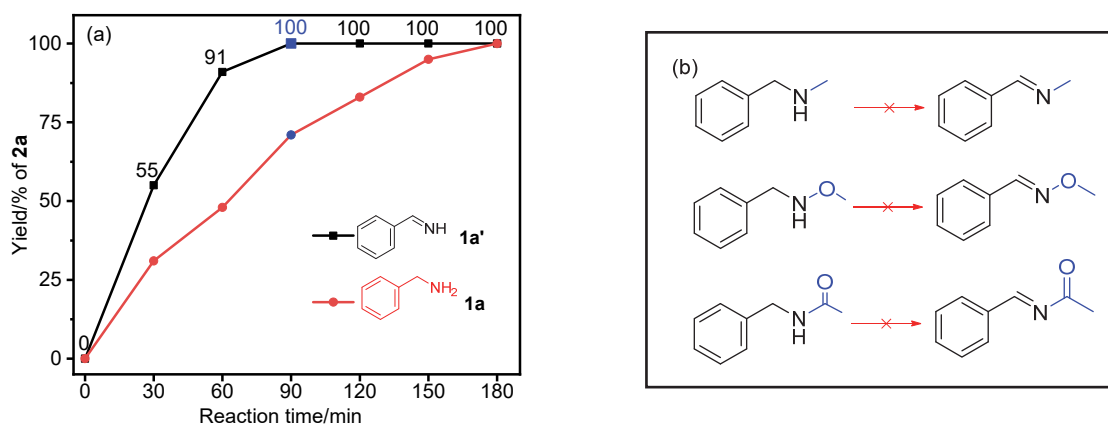
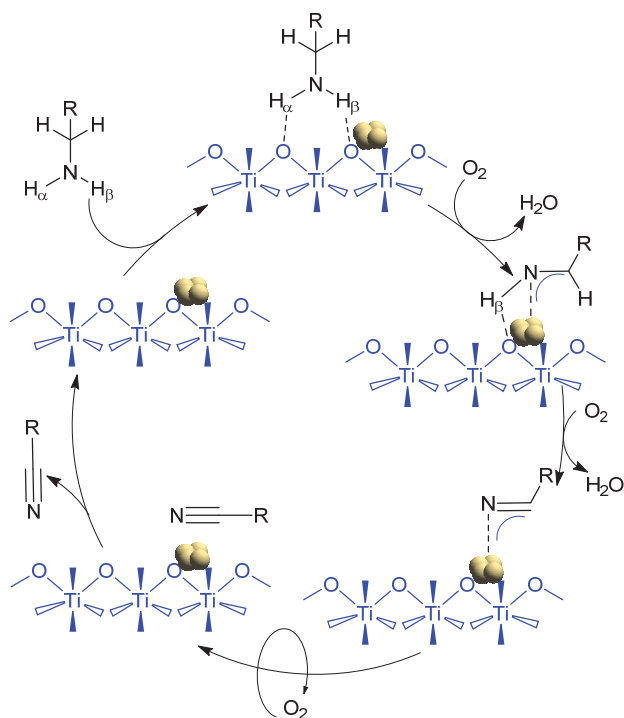
图 2 (a) **1a** 和 **1a'** 的脱氢动力学(产物收率是色谱收率)、(b)不同底物的脱氢实验

Figure 2 (a) Dehydrogenation kinetics of **1a** and **1a'** (the yield was obtained by GC instrument), and (b) dehydrogenation experiment of the substituted substrates

根据以上实验结果,初步提出了 Co@NaKETS-10 催化的伯胺脱氢制备腈的反应机理. 如 Scheme 2 所示,伯胺从溶液中扩散至催化剂表面,氨基上的两个具有亲电性的氢原子率先和-Ti-O-Ti-链中临近的两个富电子氧进行配位. 在富电子氧和 Co 金属簇协同催化下发生第一步需氧化反应,脱除一分子水. 生成的中间产物通过氨基上剩余的 H_β 和原来的富电子氧配位,同时+2价的 Co 通过和 N 原子相互作用稳定生成的中间体. 随后发生类似的脱氢反应,生成+2价 Co 稳定的中间产物. 该中间产物在氧气的氧化作用下从 Co 表面脱附,生成目的产物腈,同时催化剂的活性中心得到再生.



图式 2 Co@NaKETS-10 催化伯胺脱氢制腈反应机理
Scheme 2 Mechanism of primary amine dehydrogenation to nitrile over Co@NaKETS-10 catalyst

2 结论

开发了一种清洁、高效的催化伯胺脱氢制备腈类衍生物的方法. 以 Co@NaKETS-10 为催化剂,在空气氛围中催化伯胺发生脱氢反应,在温和条件下实现了多种腈类衍生物的制备. 初步的机理研究表明:伯胺上的两个氢原子同时和-Ti-O-Ti-链上的富电子氧配位,生成吸附态的半脱氢中间产物;中间产物随后发生二次脱氢生成对应的目标产物腈. 该方法对不同电子性质的伯胺具有好的兼容性和高的产物收率,同时,催化剂具有好的重复性能,在重复使用 5 次后活性不受影响.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

X 射线粉末衍射是在日本 Rigaku 公司生产的 D'max 2500 PC 型衍射仪上获得, Cu K α 射线,管电压 40 kV,管电流 100 mA, 2θ 扫描范围 $5^\circ \sim 50^\circ$, 步进 0.02° . N_2 吸附-脱附实验在美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2020M 型自动吸附仪上进行,测试前样品经 200°C 脱气处理. 用 BJH 模型获得了样品的结构性质. 所用熔点测试仪型号为 BüchiMelting Point B-545; 气质联用 (GCMS) 型号为 Agilent7820A-5977B; 所用球差电镜 (STEM) 型号是 JEM-ARM200F.

^1H NMR 谱图是在 Bruker AVANCE III 400 和 300 MHz 型核磁共振仪上获得,所用溶剂是 CDCl_3 , 内标是三甲基硅基 (TMS); 柱层析使用 200~300 目硅胶,展开剂为石油醚 (PE, $90 \sim 120^\circ\text{C}$) 和二氯甲烷 (DCM). 所有实验药品均为市售分析纯试剂,购买自安耐吉化学 & 3A 公司.

3.2 实验方法

由于生成的腈类衍生物容易和水反应生成酰胺副产物,在反应之前使用 3020 脱气站对催化剂进行脱水处理:在 140°C 抽真空 10 h,结束后用高纯氮气吹扫. 获得的催化剂密封保存在磨口锥形瓶中.

在催化剂稳定性和重复使用性实验中,考虑到反应体系中生成水以及空气中存在水分子,每次回收的催化剂首先在室温下干燥 5 h,随后在 220°C 干燥 4 h,干燥后的催化剂进行上述脱水处理. 使用时,将催化剂的量补充到 10 mg,每次补充量(催化剂损失量)约为 (1.0 ± 0.2) mg,反应过程其他条件保持不变.

一般的实验流程:往放有磁子的 Schlenk 管 (10 mL) 中加入 10 mg 脱水处理的催化剂,在空气氛围中加入 **1** (0.3 mmol)、溶剂 (1 mL),反应在 90°C 进行 3 h. 反应结束后冷却至室温,通过离心分离将催化剂和有机相分离. 收集的有机相在旋转蒸发仪上除去溶剂,痕量的酰胺副产物和腈类产物通过柱层析方法分离,所用的淋洗液为 PE/DCM, $V:V = 50 \sim 70:1$.

苯甲腈 (**2a**)^[17]: 浅黄色液体, 29.7 mg, 分离产率 96%, 气相色谱 (GC) 产率 100%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.69~7.63 (m, 2H), 7.63~7.57 (m, 1H), 7.47 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H); MS (70 eV) m/z (%): 103 (M^+ , 100), 104 (35), 77 (26).

2-甲基苯甲腈 (**2b**)^[17]: 浅黄色液体, 33.0 mg, 分离产率 94%, GC 产率 100%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.51 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.40 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.30~7.12 (m, 2H), 2.47 (s, 3H); MS (70 eV) m/z (%): 117 (M^+ ,

100), 118 (26), 92 (13).

4-甲基苯甲腈(**2c**)^[17]: 无色油状液体, 33.7 mg, 分离产率 96%, GC 产率 100%. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.46 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 2.35 (s, 3H). MS (70 eV) m/z (%): 117 (M⁺, 100), 118 (15), 92 (6).

3-甲基苯甲腈(**2d**)^[17]: 浅黄色液体, 33.6 mg, 分离产率 96%, GC 产率 100%. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.43~7.22 (m, 4H), 2.31 (s, 3H); MS (70 eV) m/z (%): 117 (M⁺, 100), 118 (19), 92 (12).

2-甲氧基苯甲腈(**2e**)^[17]: 浅黄色油状液体, 39.1 mg, 分离产率 98%, GC 产率 100%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.47 (td, $J=7.4, 1.8$ Hz, 2H), 7.00~6.84 (m, 2H), 3.86 (s, 3H); MS (70 eV) m/z (%): 133 (M⁺, 100), 134 (33), 102 (22).

3-甲氧基苯甲腈(**2f**)^[17]: 橙黄色油状液体, 38.9 mg, 分离产率 97%, GC 产率 99%. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.34~7.25 (m, 1H), 7.21~7.13 (m, 1H), 7.10~7.02 (m, 2H), 3.76 (s, 3H); MS (70 eV) m/z (%): 133 (M⁺, 100), 134 (41), 76 (8).

4-甲氧基苯甲腈(**2g**)^[17]: 黄色粘稠液体, 39.0 mg, 分离产率 98%, GC 产率 100%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.58~7.46 (m, 2H), 6.94~6.87 (m, 2H), 3.79 (s, 3H); MS (70 eV) m/z (%): 133 (M⁺, 100), 134 (8), 77 (4).

3-氨基苯甲腈(**2h**)^[17]: 红棕色固体, 33.6 mg, 分离产率 95%, GC 产率 100%. m.p. 48~54 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.15 (ddd, $J=8.1, 7.5, 0.6$ Hz, 1H), 6.94 (ddd, $J=7.6, 1.4, 1.2$ Hz, 1H), 6.85~6.82 (m, 1H), 6.80 (ddd, $J=8.2, 2.4, 1.0$ Hz, 1H), 3.83 (s, 2H); MS (70 eV) m/z (%): 118 (M⁺, 100), 119 (22), 77 (9).

4-氨基苯甲腈(**2i**)^[17]: 橙黄色固体, 33.4 mg, 分离产率 94%, GC 产率 100%. m.p. 83~85 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.33 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 6.57 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 4.13 (s, 2H); MS (70 eV) m/z (%): 118 (M⁺, 100), 119 (43), 77 (16).

4-乙烯基苯甲腈(**2j**)^[17]: 浅黄色液体, 37.9 mg, 分离产率 98%, GC 产率 100%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.61 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.48 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 6.73 (dd, $J=17.6, 10.9$ Hz, 1H), 5.88 (d, $J=17.6$ Hz, 1H), 5.45 (d, $J=10.9$ Hz, 1H); MS (70 eV) m/z (%): 129 (M⁺, 100), 130 (24), 76 (11).

4-炔基苯甲腈(**2k**)^[17]: 黄色固体, 37.7 mg, 分离产率 99%, GC 产率 100%. m.p. 155~160 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.52 (q, $J=8.2$ Hz, 4H), 3.23 (s, 1H); MS

(70 eV) m/z (%): 127 (M⁺, 71), 129 (100), 101 (22).

4-碘苯甲腈(**2l**)^[17]: 黄色固体, 66.0 mg, 分离产率 96%, GC 产率 99%. m.p. 124~128 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.78 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.30 (d, $J=8.1$ Hz, 2H); MS (70 eV) m/z (%): 229 (M⁺, 77), 230 (100), 76 (19).

4-氟苯甲腈(**2m**)^[17]: 白色固体, 35.6 mg, 分离产率 98%, GC 产率 100%. m.p. 32~34 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.61 (dd, $J=8.3, 5.4$ Hz, 2H), 7.11 (t, $J=8.5$ Hz, 2H); MS (70 eV) m/z (%): 121 (M⁺, 100), 122 (11), 76 (9).

4-氯苯甲腈(**2n**)^[17]: 淡黄色固体, 37.8 mg, 分离产率 92%, GC 产率 94%. m.p. 90~93 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.53 (d, $J=8.6$ Hz, 1H), 7.40 (d, $J=8.6$ Hz, 1H); MS (70 eV) m/z (%): 137 (M⁺, 100), 139 (32), 138 (6).

3-氯苯甲腈(**2o**)^[17]: 淡黄色固体, 39.1 mg, 分离产率 95%, GC 产率 98%. m.p. 38~40 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.57 (s, 1H), 7.51 (t, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.36 (t, $J=7.9$ Hz, 1H); MS (70 eV) m/z (%): 137 (M⁺, 100), 139 (54), 138 (16).

2-氯苯甲腈(**2p**)^[17]: 淡黄色固体, 39.9 mg, 分离产率 97%, GC 产率 100%. m.p. 43~46 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.61 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.47 (q, $J=7.1$ Hz, 2H), 7.31 (t, $J=7.1$ Hz, 1H); MS (70 eV) m/z (%): 137 (M⁺, 100), 139 (11), 138 (5).

2-溴苯甲腈(**2q**)^[17]: 淡黄色固体, 50.2 mg, 分离产率 92%, GC 产率 96%. m.p. 53~57 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.69~7.54 (m, 2H), 7.46~7.30 (m, 2H); MS (70 eV) m/z (%): 182 (M⁺, 100), 183 (51), 181 (25).

3-溴苯甲腈(**2r**)^[17]: 淡黄色固体, 52.4 mg, 分离产率 96%, GC 产率 100%. m.p. 38~40 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.73 (s, 1H), 7.68 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 7.54 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.29 (t, $J=7.9$ Hz, 1H); MS (70 eV) m/z (%): 182 (M⁺, 100), 183 (31), 181 (7).

4-溴苯甲腈(**2s**)^[17]: 淡黄色固体, 52.5 mg, 分离产率 96%, GC 产率 100%. m.p. 110~112 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.57 (d, $J=8.7$ Hz, 1H), 7.46 (d, $J=8.7$ Hz, 1H); MS (70 eV) m/z (%): 182 (M⁺, 100), 183 (67), 181 (21).

4-硝基苯甲腈(**2t**)^[17]: 淡黄色固体, 43.1 mg, 分离产率 97%, GC 产率 100%. m.p. 144~147 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.35~8.24 (m, 2H), 7.90~7.78 (m, 2H); MS (70 eV) m/z (%): 148 (M⁺, 100), 149 (21), 77 (7).

2-氰基呋喃(**2u**)^[17]: 橙黄色固体, 25.1 mg, 分离产

率 90%, GC 产率 94%. m.p. 146~149 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.52 (d, $J=1.7$ Hz, 1H), 7.04 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 6.56~6.39 (m, 1H); MS (70 eV) m/z (%): 93 (M^+ , 100), 94 (37), 67 (36).

2-氰基噻吩(**2v**)^[17]: 淡黄色液体, 28.1 mg, 分离产率 86%, GC 产率 89%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.57 (dd, $J=3.8, 1.2$ Hz, 1H), 7.55 (dd, $J=5.1, 1.2$ Hz, 1H), 7.07 (dd, $J=5.1, 3.8$ Hz, 1H); MS (70 eV) m/z (%): 109 (M^+ , 100), 111 (41), 83 (39).

癸腈(**2w**)^[17]: 浅橙色液体, 42.2 mg, 分离产率 92%, GC 产率 100%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.33 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 1.73~1.60 (m, 2H), 1.53~1.39 (m, 2H), 1.38~1.18 (m, 10H), δ 0.88 (t, $J=6.8$ Hz, 3H); MS (70 eV) m/z (%): 153 (M^+ , 100), 154 (67), 155 (45).

1-苯基丙腈(**2x**)^[17]: 浅黄色液体, 38.5 mg, 分离产率 98%, GC 产率 100%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.37~7.30 (m, 2H), 7.29~7.25 (m, 1H), 7.25~7.19 (m, 2H), 2.94 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 2.60 (t, $J=7.4$ Hz, 2H); MS (70 eV) m/z (%): 131 (M^+ , 100), 133 (74), 132 (14).

2-苯氧基乙腈(**2y**)^[17]: 无色粘稠液体, 39.5 mg, 分离产率 99%, GC 产率 100%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.28 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.02 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 6.92 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 4.69 (s, 2H); MS (70 eV) m/z (%): 133 (M^+ , 100), 135 (21), 134 (7).

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **2a~2y** 的 ^1H NMR 原始谱图. 这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>) 上下载.

References

- [1] (a) Sheldon, R. A.; Arends, I. W. C. E.; Dijkstra, D. *Catal. Today*

- 2000, 57, 157.
 (b) Miller, J. S.; Manson, J. L. *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 563.
 (c) Fleming, F. F.; Wang, Q. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2035.
 (d) Kim, J.; Kim, H. J.; Chang, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 11948.
 [2] Sandmeyer, T.; Dtsch, B. *Chem. Ges.* **1884**, 17, 1633.
 [3] Rosenmund, K. W.; Struck, E.; Dtsch, B. *Chem. Ges.* **1919**, 52, 1749.
 [4] Zuin, V. G.; Eilks, I.; Elschami, M.; Kümmerer, K. *Green Chem.* **2021**, 23, 1594.
 [5] (a) Dobereiner, G. E.; Crabtree, R. H. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 681.
 (b) Gunanathan, C.; Milstein, D. *Science* **2013**, 341, 1229712.
 (c) Chen, C.; Verpoort, F.; Wu, Q. *RSC Adv.* **2016**, 6, 55599.
 [6] (a) Tseng, K. N. T.; Rizzi, A. M.; Szymczak, N. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 16352.
 (b) Tseng, K. N. T.; Szymczak, N. K. *Synlett* **2014**, 25, 2385.
 (c) Espinosa, D. V.; Beltrín, A. M.; Mata, J. A. *Chem.-Eur. J.* **2016**, 22, 17758.
 [7] Paramathevar, N.; Kumar, V. *Org. Chem. Front.* **2019**, 6, 2570.
 [8] (a) Franc, G.; Jutand, A. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 7873.
 (b) Perego, L. A.; Blieck, R.; Groue, A.; Monnier, F.; Taillefer, M.; Ciofini, I.; Grimaud, L. *ACS Catal.* **2017**, 7, 4253.
 [9] Yan, X.-L.; Dong, Q.; Li, Y.; Meng, L.-Z.; Hao, Z.-Q.; Han, Z.-G.; Lu, G.-L.; Lin, J. *Dalton Trans.* **2020**, 49, 3480.
 [10] Ray, R.; Chandra, S.; Yadav, V.; Mondal, P.; Maiti, D.; Lahiri, G. K. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 4006.
 [11] Ovoshchnikov, D. S.; Donoeva, B. G.; Golovko, V. B. *ACS Catal.* **2015**, 5, 34.
 [12] Zhang, J.-T.; Wang, Z.-T.; Wang, Y.; Wan, C.-F.; Zheng, X.-Q.; Wang, Z.-Y. *Green Chem.* **2009**, 11, 1973.
 [13] Kim, J. W.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 9249.
 [14] (a) Liu, C.-J.; Hu, H.-L.; Liu, C.-H.; Zhu, C.-J.; Tang, T.-D. *Chin. J. Org. Chem.* **2023**, 43, 2953 (in Chinese).
 (刘长俊, 胡慧玲, 刘成宏, 朱超杰, 唐天地, 有机化学, **2023**, 43, 2953.)
 (b) Liu, H.-L.; Zhu, C.-J.; Tang, T.-D. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, 42, 1792 (in Chinese).
 (刘会丽, 朱超杰, 唐天地, 有机化学, **2022**, 42, 1792.)
 [15] Zhu, C.-J.; Wu, D.-F.; Liu, H.-L.; Meng, C.-W.; Tang, T.-D. *Green Chem.* **2022**, 24, 9033.
 [16] Zhu, C.-J.; Fu, W.-Q.; Zhang, L.; Zhang, Y.; Wu, D.-F.; Tang, T.-D. *Molecular Catal.* **2022**, 533, 112751.
 [17] Nie, X.-F.; Zheng, Y.-L.; Ji, L.; Fu, H.-Y.; Chen, H.; Li, R.-X. *J. Catal.* **2020**, 391, 378.

(Lu, Y.)