过渡金属及主族元素配合物活化 NH_3 中 N—H 键的研究进展

房华毅 凌 镇 付雪峰*

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘要 NH_3 是一种在自然界生命过程及人类社会化学化工生产过程中非常重要的小分子。近年来, 在过渡金属元素(如 Ir, Rh, Ru, Fe, Pd 等)及主族元素(如 Si, Ge, Sn 等)配合物活化 NH_3 中 N—H 键的研究方面取得了一系列进展。介绍这方面研究的新成果。

关键词 氨气; N—H 键; 活化; 过渡金属配合物; 主族元素配合物

N—H Bond Activation of Ammonia by Transition Metal and Main Group Element Complexes

Fang, Huayi Ling, Zhen Fu, Xuefeng*

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Activation of ammonia has received increasing attention in recent years due to its important role both in nature and industry processes. A series of transition metal (such as Ir, Rh, Ru, Fe, Pd, etc.) and main group element (such as Si, Ge, Sn, etc.) complexes have been reported to activate N—H bond of ammonia in the past three decades. This review includes the recent progresses in homogeneous N—H bond activation of ammonia by transition metal and main group element complexes.

Keywords Ammonia; N—H bond; activation; transition metal complex; main group element complex

NH_3 的活化及化学转化过程在生命化学研究、催化化学研究、新能源开发、石油化工过程、精细化学品生产和药物设计合成等一系列重要领域中的应用受到国内外研究者的广泛关注。酶催化转化 NH_3 是生物体新陈代谢中的重要过程, 如 α -酮戊二酸在谷氨酸脱氢酶的催化下与铵根反应生成 L-谷氨酸, 而 L-谷氨酸又可以在谷氨酰胺合成酶的催化下继续与铵根反应生成谷氨酰胺^[1]。此反应中 L-谷氨酸及谷氨酰胺既是生物代谢过程中的重要产物, 又是相关生物合成过程中的重要氮源。

鉴于 NH_3 活化的重要性, 人们很早便开始研究探索金属配合物与 NH_3 的相互作用。早在 19 世纪, 化学家 Werner^[2] 发现 NH_3 能够与过渡金属化合物反应生成 NH_3 配合物。多数金属配合物与胺类物质均会生成 Werner 型的金属配合物。然而, 迄今为止, 过渡金属活化 NH_3 的 N—H 键的报道却相对较少。活化 N—H 的难点主要有以下三点: (1) NH_3 是一类路易斯碱, 由于 N 原子上存在一对孤对电子, 所以在 N—H 键活化的过程中, NH_3 更易与具有路易斯酸性的金属离子发生配位作用, 形成 Werner 配合物(图 1)。 (2) N—H 键具有较大的键能[NH_3

中 N—H 键解离能 BDE 为 $(450.1 \pm 0.3) \text{ kJ/mol}$; 而 CH_4 中 C—H 键解离能 BDE 为 $(439.3 \pm 0.4) \text{ kJ/mol}$], 造成 N—H 键活化在热力学上不利^[3]。 (3) NH_3 中 H 的酸性很弱, 这也使形成 Werner 配合物后不易通过质子转移等过程来完成 N—H 键的活化。N—H 键活化具有重要意义, 同时也存在很多困难。因此, 与 N—H 键活化相关的烯烃氢化胺化以及芳烃氧化胺化被列入当前人们面临的十大催化难题中^[4]。

图 1 NH_3 的配位过程与 N—H 键活化过程

Figure 1 Coordination versus N—H bond activation process of ammonia

目前, 人们对于 NH_3 催化转化的研究已取得了一系列进展^[5,6]。如 Milstein 等^[7] 使用具有特殊结构的 Ru 金属配合物催化剂, 以 NH_3 及一级醇为原料完成了一级胺的

* E-mail: fuxf@pku.edu.cn

Received January 31, 2013; revised March 14, 2013; published online March 15, 2013.

催化合成. Hartwig 等报道了基于金属 Ir^[8,9], Pd^[10]等的配合物, 以 NH₃ 为氮源实现了脂肪胺类及芳香胺类化合物的合成. Yamaguchi 等^[11]报道含有 Cp* 配体的水溶性金属 Ir 也可以 NH₃ 为氮源完成一系列脂肪胺的催化合成. Kobayashi 等^[12]发现 Pd(PPh₃)₄ 可以在活化 C—O 及 N—H 键的同时高效地完成一系列一级胺的催化合成. 最近, Ohshima 及 Mashima 等^[13]报道了金属 Pt 配合物催化的丙烯胺类化合物的合成. N—H 键的活化是 NH₃ 催化转化过程中的关键步骤之一, 其活化机理对于了解现有的 NH₃ 催化转化过程以及开发新的 NH₃ 催化转化体系均有重要意义. 基于以上考虑, 本文对近年来 NH₃ 中 N—H 键活化反应的研究成果进行总结与介绍.

1 过渡金属配合物活化 NH₃

关于金属配合物活化 NH₃ 的研究大多利用过渡金属元素配合物. 近年来有学者通过选择合适的配体, 设计合成了基于 Ir, Rh, Ru, Pd, Fe, Os, Mn, Ti, Zr, Hf 等一系列元素的新型金属配合物, 并对此类配合物活化胺类底物中 N—H 键的反应性进行了探究. 其中, 以金属 Ir 配合物活化 N—H 键的研究最为深入、最为系统. 以下将基于不同的金属中心对过渡金属配合物活化 N—H 的研究进行分别介绍.

1.1 第九族金属配合物活化 NH₃

在第九族元素中, 人们对 Ir 金属配合物活化 NH₃ 的研究也最为深入, 发现许多 Ir 金属配合物都呈现出较好的活化 N—H 键的特性. 1987 年, Milstein 等^[14]发现 Ir 配合物 Ir(PEt₃)₂(C₂H₄)₂Cl (**1**) 与液氨在室温下发生 N—H 键的氧化加成反应, 生成具有 μ -NH₂ 桥联结构的配合物 [Ir(PEt₃)₂(μ -NH₂)(NH₃)(H)]_nCl_n (**2**, Scheme 1), 但因配合物 **2** 不稳定, 故未能表征其结构. 在后续的研究中, Milstein 等发现若利用 NaBPh₄, AgBF₄, TlPF₆ 等将配合物 **2** 中的 Cl 配体拔除, 使 Ir 金属中心产生一个空配位点, 则在配合物 **2** 中配位的 NH₃ 也可以进行氧化加成反应, 生成配合物 **3** (Scheme 1); 若向配合物 **2** 的溶液中加入吡啶等有机碱, 则可在 110 °C 下回流得到双 μ -NH₂ 桥联结构的配合物 **4** (Scheme 1).

Scheme 1

1991 年, Milstein 等^[15]发现具有环辛烯配体的配合物 **5** 可以与过量的氨气在温和的条件下发生配位, 生成配合物 **6**. 配合物 **6** 在室温下不稳定, 进一步转化为配合物 **7** 和具有 μ -NH₂ 桥联结构的配合物 **8**. 相应的转化过程如 Scheme 2 所示.

Scheme 2

同年, Milstein 等^[16]发现, 在具有六配位正八面体结构的 Ir 配合物 **9** 中环辛烯配体中 C—H 键的 H 可以与 ND₃ 配体中的 D 发生 H/D 交换 (Scheme 3). 该 H/D 交换反应的速率很慢: 浓度比例为 1 : 1 的 **9a** 与 **9b** 的 THF 溶液, 在室温下放置 20 d 后环辛烯配体 25% 的 H 被交换为 D (达到平衡时环辛烯配体中应有 6.3 个 H 被交换为 D).

Scheme 3

他们推测, H/D 交换的过程如 Scheme 4 中所示. 首先, 较为活泼的 Ir—D 键插入环辛烯配体的双键, 之后环辛烯配体的 C—H 键发生还原消除反应, 将 H 转移至 Ir—H, 最后 Ir—H 中的 H 通过含 η^2 -HD 配体的中间体转移至 ND₂H 配体中.

Scheme 4

此后, Milstein 等^[17]发现此类简单的 Ir 金属配合物对 N—H 活化的反应活性会受到配体空间位阻的影响。例如, 对于具有平面四方配位结构的配合物 **10** (Scheme 5), 当膦配体上的烷基为空间位阻较小的乙基时, 配合物 **10a** 与 NH₃ 主要发生 N—H 键活化反应, 生成具有 μ -NH₂ 桥联结构的配合物 **11**; 而当膦配体上的烷基为空间位阻较大的异丙基时, 配合物 **10b** 仅与 NH₃ 发生配位, 同时乙烯配体中的 C—H 键被活化生成配合物 **12**^[17]。作者认为, 造成反应性差别的主要原因在于 N—H 键活化的过程中, 需要形成具有顺式构象的 Ir(PR₃)₂(NH₃)Cl 中间体, 由于乙基的空间位阻较小, 较容易形成这样的中间体, 所以配合物 **10a** 能够与 NH₃ 发生 N—H 键活化反应。

Scheme 5

我们可以看出, 在能够活化 NH₃ 的这些 Ir 配合物中, Ir 金属中心均具有较低的氧化态(+1 价), 且配体都具有较强的给电子能力(如膦配体)。这就使 Ir 金属中心的负电性增强, 从而促使氧化加成反应的发生。第六周期过渡金属元素 Ir 具有较大的半径以及较多的配位点, 与 NH₃ 活化反应的产物均具有 μ -NH₂ 桥联结构。然而与具有 μ -NH₂ 桥联结构的过渡金属氨基配合物相比, 学者更加关注具有端基氨基结构的过渡金属氨基配合物^[18]。具有端基氨基结构的过渡金属配合物被认为是许多重要的催化反应的中间体, 对其制备、表征以及后续转化反应的研究具有重要意义^[18~27]。尽管很早就有合成具有端基氨基结构的过渡金属配合物的报道^[28~31], 但人们却一直很难通过最直接的 N—H 键氧化加成反应制备这类配合物。

2005 年, Hartwig 等^[32]在这方面的研究取得了重要进展。他们使用含有具备强给电子特性的 Pincer 配体的 (PCP)IrH₄ 配合物 **13** 与烯烃反应得到了含有烯烃配体的配合物 **14**。配合物 **14** 在室温下快速高效地实现了 NH₃ 的活化, 生成配合物 **15**。由于 Pincer 配体中的叔丁基具有很大的空间位阻, 所以最终得到的活化产物 **15** 不会与另一分子产物发生配位, 从而保持了端基氨基的结构。配合物 **14** 的合成及与 NH₃ 的反应如 Scheme 6 所示。

Pincer 配体的电性对于 NH₃ 的活化反应具有决定性

Scheme 6

的影响。含有强吸电子特性的 Pincer 配体的 Ir 配合物更倾向于与 Ir 金属中心进行配位。例如, 2003 年 Hartwig 等^[33]发现低温强碱 KN(SiMe₃)₂ 诱导配合物 (PCP)-Ir(H)(Cl)(NH₃) (**16**) 发生 N—H 键活化生成配合物 (PCP)Ir(H)(NH₂) (**17**)。配合物 **17** 十分不稳定, 高于 -10 °C 时发生 N—H 键的还原消除反应生成 (PCP)Ir(NH₃) (**18**)。相关转化过程如 Scheme 7 所示。

Scheme 7

2009 年, Turculet 等^[34]发现, 配合物 (PSiP)Ir(H)(Cl) (**19**) 与 Me₃SiCH₂Li 反应可以得到具有一个空配位点的 (PSiP)Ir 配合物 **20**。与 NH₃ 进行反应, **20** 逐渐转变为具有端基氨基结构的配合物 (PSiP)Ir(N)(NH₂) (**21**) (Scheme 8)。与 PCP 型 Pincer 配体相比, PSiP 型 Pincer 配体能够

Scheme 8

更好地稳定 Ir 配合物的端基氨基氢化物, 抑制 N—H 键还原消除反应的发生。

2011 年, Ikariya 等^[35]合成了含有 μ -NH 及 μ -H 桥联结构的双核 Ir 配合物 $[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu_2\text{-NH})(\mu_2\text{-H})][\text{BPh}_4]$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) **22**。他们发现配合物 **22** 在室温下与当量的 NH_3 反应生成具有 μ -NH₂ 及 μ -H 桥联结构的双核 Ir 配合物 **23** (Eq. 1)。

2012 年, Braun 和 Limberg 等^[36]发现具有 Cp^* 配体的单核 Ir 配合物 $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H})_4]$ 可以在可见光辐照的情况下与 ND_3 发生 H/D 交换反应, 生成 $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H})_n(\text{D})_{4-n}]$ ($n = 1 \sim 3$)。他们通过矩阵隔离技术(matrix isolation)发现 $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H})_4]$ 在可见光辐照条件下脱除 H_2 生成的 $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H})_2]$ 为此反应的活性中间体。此中间体依次通过 N—D 键氧化加成、N—H 键还原消除以及 H—H 氧化加成等步骤完成 H/D 交换反应。

2011 年, Braun 等^[37]报道了具有三角双锥结构的 Ir 配合物 **24** 也可以实现 NH_3 中 N—H 键的活化。他们发现, 配合物 **24** 的反应性与 Milstein 等^[16,17]报道的具有四配位平面四方构型以及六配位八面体构型的 Ir 配合物的反应性相似; 五配位的配合物 **24** 与 NH_3 反应首先生成 NH_3 配位的六配位配合物 **25**, 随后脱去一个 H_2O 分子及膦配体, 生成具有 μ -NH₂ 桥联结构的配合物 **26** (Scheme 9)。

Scheme 9

与 Ir 同族的 Rh 配合物也具有相似的反应性。但与 Ir 金属配合物相比, Rh 金属配合物活化 N—H 键的反应活性较弱, 相关的研究报道也较少。2011 年, Oro 等^[38]发现三中心金属配合物 $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{tfbb})]_3$ (tfbb = tetrafluorobenzobarrelene) (**27**) 及双中心金属配合物 $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})]_2$ (cod = 1,5-cyclooctadiene) (**28**) 在温和的条件下与 NH_3 反应, 分别生成具有 μ -NH₂ 桥联结构的配合物 **29** 和配合物 **30**。整个反应过程可以看成是反应

物中的 μ -OMe 桥结构被 μ -NH₂ 桥结构取代 (Scheme 10)。

Scheme 10

值得说明的是, 如果将配合物 **27** 及配合物 **28** 中的金属中心 Rh 换为 Ir, 相应的配合物也可以完成如 Scheme 10 中所示的 NH_3 活化过程。

1.2 第八族金属配合物活化 NH_3

在第八族元素中, 目前的报道主要是利用 Ru 金属配合物活化 NH_3 。2006 年, Suzuki 等^[39]发现三中心的 Ru 配合物 **31** 与 NH_3 在温和的条件下反应生成具有 μ_3 -NH 结构的配合物 **32** 并释放出两分子的 H_2 。这是首例产物结构明确的“双重 N—H 键活化”的报道。他们还发现, 在配合物 **31** 中引入一个 μ_3 -O 桥以取代两个 μ -H 桥得到的配合物 **33** 也可以在非常温和的条件下与 NH_3 进行反应, 生成配合物 **32** 以及一分子 H_2O (Scheme 11)。

Scheme 11

2010 年, Milstein 等^[40]合成了含有 PNP 型 Pincer 配体的 $(\text{PNP})\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})$ (**34**)。虽然该配合物能与 ND_3 配位生成产物 **35**, 但 Pincer 配体“ CH_2 手臂”中的一个 H 被

D 取代. 他们认为, 此 H/D 交换是通过如 Scheme 12 所示的过程进行的: 首先配合物 **34** 与 ND_3 发生配位, 生成配合物 **36**; 随后发生 N—D 键活化, 生成配合物 **37**; 通过“中心金属-配体”协同作用反应路径, 新生成的 ND_2 基团与 Pincer 配体上另一侧亚甲基中的 H 发生 N—H 键偶合, 使得 Pincer 配体骨架结构复原, 得到配合物 **38**; 再经过 $\text{ND}_2\text{H}/\text{ND}_3$ 配体交换, 得到产物 **35** (Scheme 12).

Scheme 12

值得注意的是, 在此 H/D 交换过程中, “ CH_2 手臂”中仅有一个 H 被 D 所取代. 他们认为仅发生单取代的原因是, 在“中心金属-配体”协同作用的 N—D 键活化过程中, ND_3 中的 D 仅能迁移到同侧的配体上. 因此, H/D 交换也局限于 ND_3 与“ CH_2 手臂”中与其同侧的 H.

一些低价态 Fe 的金属配合物也可以完成 NH_3 的活化. 2010 年, Power 等^[41]报道了含有 Fe(II)金属中心的配合物 Ar_2Fe ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3-2,6-(\text{C}_6\text{H}_3-2,6-i\text{-Pr}_2)_2$ (**39**))在 -78°C 下与干燥的 NH_3 反应, 生成具有 $\mu\text{-NH}_2$ 桥联结构的产物 $[\text{ArFe}(\mu\text{-NH}_2)]_2$ (**40**). 他们认为, 该反应首先生成 NH_3 配位的配合物 **41**, 然后发生 N—H 键活化, NH_3 中的一个 H 与配体发生偶合, 以 ArH 的形式离去; 生成的端氨基 Fe 配合物 **42** 发生二聚, 形成产物 **40**. 在此过程中, 配体也参与了 N—H 键的活化 (Scheme 13).

Os 的一些金属簇合物, 如 $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{cyclo-C}_6\text{H}_8$, CH_3CN , NH_3 等), 也可以实现 NH_3 的活化, 生成具有 $\mu\text{-NH}_2$ 桥联结构的配合物^[42~45]. 由于其反应性及反应过程与 Ir 及 Ru 等的金属配合物相似, 此处不再赘述.

Scheme 13

1.3 第四族金属配合物活化 NH_3

只要选择合适的配体, 第四族金属 Ti, Zr, Hf 配合物均可与 NH_3 反应, 实现 N—H 键的活化. 早在 1978 年, Armor^[46]就报道了配合物 **43** 可以与 NH_3 反应, 生成具有特殊结构的产物 **44** (Eq. 2). IR 数据分析表明, 产物 **44** 中 $\mu\text{-NH}$ 桥中的 H 与 Ti 金属中心存在相互作用, 这在具有 $\mu\text{-NH}$ 桥联结构的配合物中是很少见的. 这是首例对 NH_3 进行“双重 N—H 键活化”反应的报道.

1989 年, Roesky 等^[47]报道 Ti 配合物 Cp^*TiMe_3 ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ (**45**))与过量 NH_3 在室温下反应, 释放出 CH_4 并生成具有 Ti_3N_4 笼状结构的产物 **46** (Eq. 3). 配合物 **46** 含有 2 个 $\mu\text{-NH}$ 桥、1 个 $\mu_3\text{-N}$ 桥, 分别对应 NH_3 “双重 N—H 键活化”以及“三重 N—H 键活化”.

将 Cp^*TiMe_3 的甲基换为 NMe_2 配体, 配合物 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ (**47**)也可以活化 NH_3 . 2000 年, Mena 等^[48,49]发现, $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ 与过量的 NH_3 在甲苯溶液中于 90°C 下反应释放出二甲胺, 得到具有 Ti_4N_4 立方体笼状结构的产物 **48** (Eq. 4).

2007 年, Sakaki 等^[50]通过理论计算的方法对 $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{Ti}(=\text{NSiMe}_3)$ 及 $[(\text{PNP})\text{Ti}(=\text{CSiMe}_3)]$ ($\text{PNP} = N\text{-}[2\text{-(PH}_2)_2\text{-phenyl}]_2^-$) 与 NH_3 的反应进行了研究. 计算结果表明这两个反应中 N-H 键断裂步骤的活化能仅分别为 79.5, 31.4 kJ/mol. 作者通过分析相关过渡态中电子密度的变化认为上述反应中 N-H 键通过异裂方式发生断裂.

Zr 和 Hf 也可以活化 NH_3 . 1984 年, Bercaw 等^[51]发现 Zr 及 Hf 的氢化物 Cp^*_2MH_2 [$\text{M}=\text{Zr}$ (**49a**), Hf (**49b**)] 也可以与 NH_3 反应释放出 H_2 , 生成具有端基氨基结构的配合物 $\text{Cp}^*_2\text{M}(\text{H})(\text{NH}_2)$ [$\text{M}=\text{Zr}$ (**50a**), Hf (**50b**)] (Eq. 5). 由于 Cp^* 基团具有较大的位阻, 所以配合物 **50a** 及 **50b** 具有良好的稳定性, 在溶液条件下不发生二聚.

1.4 其它金属配合物活化 NH_3

与第九、第八以及第四族金属配合物相比, 其它族过渡金属元素配合物活化 NH_3 的报道较少. 以下介绍几例有代表性的报道.

1986 年, Bercaw 等^[52]报道了配合物 Cp^*_2ScR [$\text{R}=\text{H}$ (**51a**), Me (**51b**)] 与 NH_3 反应生成一分子烷烃 RH 和含端基氨基结构的产物 $\text{Cp}^*_2\text{ScNH}_2$ (**52**). 他们^[51]认为, NH_3 首先与配合物 **51** 中的 Sc 金属中心配位, 生成配合物 **53**, 然后经过还原消除反应生成产物 **52** (Scheme 14). 与具有相似结构的 Zr 及 Hf 金属配合物与 NH_3 反应生成的产物相比, 由于 Sc 是第一过渡周期元素, 具有较小的原子半径, 所以 **52** 仅有三个配体, 没有端基 H 原子.

Scheme 14

1990 年, Wolczanski 等^[53]报道 Ta 配合物 $(t\text{-BuCH}_2)_3\text{-Ta}=\text{CH}t\text{-Bu}$ (**54**) 及 $(t\text{-BuCH}_2)_2\text{Ta}(\text{NMe}_2)_3$ (**55**) 与 NH_3 反应生成 $[(t\text{-BuCH}_2)_2\text{TaN}]_5$ (**56**) (Scheme 15). 核磁共振及单晶 X 射线数据表明, 配合物 $[(t\text{-BuCH}_2)_2\text{TaN}]_5$ 具有类似“梯子”的结构, “梯子”的每一“阶”包含一个 $(t\text{-BuCH}_2)_2\text{TaN}$ 单元, $(\text{TaN})_5$ 的骨架结构含有 3 个 $\mu_3\text{-N}$

桥和 2 个 $\mu\text{-N}$ 桥, 它们基本处于同一个平面; 整个骨架结构构成一个大的共轭体系.

Scheme 15

2007 年, Ozerov 等^[54]发现含有 Pincer 配体的 Pd 配合物 $(^R\text{PNP})\text{Pd-Pd}(^R\text{PNP})$ [$\text{R}=\text{Me}$ (**57a**), $\text{R}=\text{F}$ (**57b**)] 在 C_6D_6 中于 85°C 下与 NH_3 反应, 生成 $(^R\text{PNP})\text{PdH}$ [$\text{R}=\text{Me}$ (**58a**), $\text{R}=\text{F}$ (**58b**)] 以及 $(^R\text{PNP})\text{PdNH}_2$ [$\text{R}=\text{Me}$ (**59a**), $\text{R}=\text{F}$ (**59b**)]。此反应过程如 Scheme 16 所示: $(^R\text{PNP})\text{Pd-Pd}(^R\text{PNP})$ 中 Pd-Pd 键首先发生均裂, 生成的 2 个 $(^R\text{PNP})\text{Pd}(\text{I})$ 自由基与 NH_3 通过三分子过渡态使 N-H 键断裂, 生成 Pd-H 和 Pd-NH_2 配合物. 这是首例过渡金属配合物通过自由基的反应路径实现 NH_3 活化的报道.

Scheme 16

2010 年 Power 等^[41]发现含有低价 Mn 金属中心的配合物 Ar_2Mn [$\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{-Pr}_2)_2$] (**60**) 在 -78°C

℃下与干燥的 NH_3 反应, 生成具有 $\mu\text{-NH}_2$ 桥联结构的产物 $[\text{ArMn}(\mu\text{-NH}_2)(\text{NH}_3)]_2$ (**61**). 他们认为, 配合物 **60** 活化 NH_3 的过程与配合物 **39** 与 NH_3 反应的过程类似. 不过, 生成的具有 $\mu\text{-NH}_2$ 桥联结构的产物 $[\text{ArMn}(\mu\text{-NH}_2)]_2$ (**62**) 可以继续与多余的 NH_3 发生配位, 最终生成产物 **61** (Scheme 17).

Scheme 17

2 主族金属配合物活化 NH_3

过渡金属元素具有多样的 d 轨道排布方式、灵活多变的配位形式, 因而具有十分丰富的化学反应性. 长期以来, 过渡金属配合物的研究一直受到人们的广泛关注. 与过渡金属不同, 主族金属元素的 d 轨道是全充满的, 所以其化学反应性主要决定于 s 轨道、 p 轨道以及相应的杂化轨道. 同时, 传统主族金属配合物的配体多为 σ 配体, 这就使人们产生了这样的认识: 主族金属配合物的化学性质与同族原子序数较低元素(如 C , N 等)化合物的性质基本相同, 反应性单一. 因此, 人们对主族金属配合物反应性的研究远远少于对过渡金属配合物的研究.

然而近些年, 一些具有新颖结构的主族金属配合物在很多方面展现出通常仅过渡金属配合物才具有的反应性质^[55]. 目前已有一些关于主族金属配合物对 H_2O , CO_2 , NO , CO , 胺类, 烯烃, 炔烃, 醛, 酮等底物活化的反应性报道^[56~60], 主族金属配合物对 NH_3 活化反应的研究也受到了人们的关注^[61~63]. 对主族金属配合物活化 NH_3 的研究主要集中在 14 族元素配合物上.

2.1 十四族金属配合物活化 NH_3

在十四族元素中, 人们对于碳元素的了解最丰富. 一些具有特殊结构的卡宾可以活化 NH_3 的 N-H 键, 如 2007 年 Bertrand 等^[64]报道了具有较高活性卡宾的碳中心与 NH_3 的 N-H 发生氧化加成反应生成胺类产物. 2010 年, Bielawski 等^[65]发现 DAC (N,N' -diamidocarbene) 也可以活化 NH_3 .

与碳同族的硅、锗、锡的一些具有特殊结构的配合物也可以活化 NH_3 . 2009 年, Roesky 等^[66]发现 Si(II) 配合物 **63** 在温和的条件下与干燥的 NH_3 反应生成具有端氨基结构的产物 **64** (Eq. 6). 与卡宾与 NH_3 的反应类似, NH_3 的 N-H 与 Si(II) 金属中心发生形式上的氧化加成反应, 形成最终的产物 **64**.

2010 年, Driess 等^[67]发现与配合物 **63** 结构类似的配合物 **65** 也可以与 NH_3 反应, 但由于 Ni(CO)_3 与 Si 中心发生配位, NH_3 的一个 H 转移到与配体环外的亚甲基上, 形成产物 **66** (Eq. 7). 他们认为, 该活化反应也是一个双分子协同的过程 (Eq. 8). NH_3 的 H 首先转移到环外的亚甲基上, 然后经过 1,4-迁移至 Si 中心. 配合物 **63** 的共振结构可以很好地解释“中心金属-配体”的协同作用 (Scheme 18). 从配合物 **63** 的共振式可以看出, Si 中心作为亲电试剂, 可以接受电子, 而环外的亚甲基则表现出亲核试剂的特性.

Scheme 18

2010 年, Driess 等^[68]又发现 DMAP (p -dimethylaminopyridine) 稳定的硅酮 **67** 可以与 NH_3 反应, 生成产

物 **68**. 他们认为, NH_3 首先取代 DMAP, 与 Si 中心发生配位生成配合物 **69**; NH_3 中的 N—H 通过“中心金属-配体”协同作用的方式发生断裂生成配合物 **70** 或直接插入 $\text{Si}=\text{O}$ 双键中生成配合物 **71** (Scheme 19). 配合物 **70** 和 **71** 以氢键连接生成产物 **68**.

Scheme 19

锆的一些配合物也可以活化 NH_3 . 1999 年, Roesky 等^[69]发现配合物 $i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSiMe}_3\text{GeBr}_3$ (**72**)与 NH_3 在温和条件下反应生成配合物 **73** (Eq. 9), **73** 同时含有 $\mu\text{-NH}$ 桥联结构及端基氨基结构.

2005 年, Power 等^[70]发现含有大位阻配体的配合物 ArGeCl [$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{-Pr}_2$ (**74a**), $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}i\text{-Pr}_3)$ (**74b**)]在 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 下与过量的 NH_3 反应, 生成具有 $\mu\text{-NH}_2$ 桥联结构的“二聚体” $[\text{ArGeNH}_2]_2$ [$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{-Pr}_2$ (**75a**), $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}i\text{-Pr}_3)$ (**75b**)] (Eq. 10). 他们认为, NH_3 首先与 ArGeCl 发生配位 (Scheme 20), 然后发生 HCl 的消去反应生成 ArGeNH_2 , 最后含有端基氨基结构的配合物 ArGeNH_2 发生二聚, 生成最终产物.

Scheme 20

2009 年, Power 等^[71]报道了与配合物 **74** 结构类似的配合物 Ar_2Ge [$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Me}_3)_2$ (**76a**), $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}i\text{-Pr}_3)$ (**76b**)]与 NH_3 反应生成含有端基氨基结构的配合物 **77** (Eq. 11). 由于 Ar_2Ge 含有两个具有较大位阻的 Ar 基团, 因此最终产物不会二聚.

同年, Roesky 等^[72]合成了与 Si(II) 配合物 **63** 结构类似的 Ge(II) 配合物 **78**, 并发现此配合物也可以与过量的 NH_3 发生反应, 生成配合物 **79** (Eq. 12). 此反应也可能经历了“中心金属-配体”的协同作用. 与 Si 金属中心上的孤对电子相比, Ge 金属中心上的孤对电子碱性较弱, 因此 H 很难从配体迁移到金属中心.

通过选择合适的配体,与硅及锗同族的锡金属配合物也可以进行 NH_3 的活化反应. 2005 年, Power 等^[70]报道了含有大位阻配体的配合物 ArSnCl [$\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_3-2,6-(\text{C}_6\text{H}_2-2,4,6-i\text{-Pr}_3)$ (**80**)]与 NH_3 反应,生成具有 $\mu\text{-NH}_2$ 桥联结构的“二聚体” $[\text{ArSnNH}_2]_2$ [$\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_3-2,6-(\text{C}_6\text{H}_2-2,4,6-i\text{-Pr}_3)_2$ (**81**)] (Eq. 13).

2008 年, Power 等^[73]发现配合物 Ar_2Sn [$\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_3-2,6-(\text{C}_6\text{H}_3-2,6-i\text{-Pr}_2)_2$ (**82**)]可以在温和条件下与 NH_3 反应,脱去一分子芳烃 ArH 并生成具有 $\mu\text{-NH}_2$ 桥联结构的“二聚体” $[\text{ArSnNH}_2]_2$ (**83**). 他们认为,在该反应中首先生成了与配合物 **77** 结构类似的含有端基氨基的产物,然后发生还原消除反应,生成最终的“二聚体”产物 **83** (Eq. 14).

2009 年, Power 等^[71]又报道了与配合物 **82** 具有类似结构的两例锡配合物 Ar_2Sn [$\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_3-2,6-(\text{C}_6\text{H}_2-2,4,6-\text{Me}_3)_2$ (**84**), $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_3-2,6-(\text{C}_6\text{H}_2-2,4,6-i\text{-Pr}_3)$ (**85**)]与 NH_3 的活化反应(Eq. 15). 这两个反应的产物也是“二聚体”**86** 及 **87**.

2.2 其它主族金属配合物活化 NH_3

关于主族金属配合物活化 NH_3 的反应目前主要集中于对十四族元素的研究方面,其它主族元素配合物与 NH_3 的反应鲜有报道. 2008 年, Stephan 等^[74]报道了 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 与 IrBu (1,3-di-*tert*-butyl-1,3-imidazol-2-ylidene) 组成的“受阻离子对”(frustrated lewis pair, **88**)与 NH_3 的反应,生成产物 **89**. 活化过程如 Eq. 16 所示.

3 NH_3 活化机理总结

目前,人们已经在过渡及主族金属元素配合物对于 N-H 键断裂的研究方面取得了一定进展,开发出一系列可进行 N-H 键活化的体系. 对于这些体系,其金属中心、配体以及配合物结构等方面各具特点,以活化 NH_3 中 N-H 键为例,按反应机理可以大致分为以下四类.

(1) 基于氧化加成的 NH_3 活化过程^[32]:

(2) 外界碱(B:)辅助的 NH_3 活化过程^[14,33]:

(3) “中心金属-配体”协同作用的 NH_3 活化过程^[40,66,72]:

(4) 基于自由基过程的 NH_3 活化过程^[54]:

在这四种不同的反应机理中,前三种相对来说较多,而第四种目前仅有一例报道。

4 总结与展望

综上所述,在近几十年中,虽然人们已经在过渡及主族金属元素配合物活化 NH_3 中 N-H 键的研究方面取得了一系列进展,但此方面的研究仍然存在许多亟待解决的问题。比如,目前人们对于 NH_3 中 N-H 键活化反应的研究主要集中于后过渡金属元素配合物,其中又以 Ir, Ru 为代表的第八及第九族金属元素配合物的研究为主。对于其它过渡金属元素配合物活化 NH_3 中 N-H 键的研究仍然较少。对于主族金属元素配合物活化 NH_3 中 N-H 键的研究目前也还处于起步阶段。另外,对于许多可以进行 NH_3 中 N-H 键活化反应的体系,相关反应机理的研究仍有待深入和完善。

References

- [1] Ritter, P. *Biochemistry: A Foundation*, Brooks/Cole Publishing Company, Pacific Grove, **1996**, pp. 634~637.
- [2] Werner, A. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1893**, 3, 267.
- [3] Luo, R.-R. *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press, New York, **2007**, pp. 369~395.
- [4] Haggins, J. *Chem. Eng. News* **1993**, 71, 23.
- [5] Hartwig, J. F.; Klinkenberg, J. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 86.
- [6] van der Vlugt, J. I. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2302.
- [7] Gunanathan, C.; Milstein, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 8661.
- [8] Pouy, M. J.; Stamley, L. M.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11312.
- [9] Pouy, M. J.; Leitner, A.; Weix, D. J.; Ueno, S.; Hartwig, J. F. *Org. Lett.* **2007**, 9, 3949.
- [10] Vo, G. D.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11049.
- [11] Kawahara, R.; Fujita, K.-I.; Yamaguchi, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15108.
- [12] Nagano, T.; Kobayashi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4200.
- [13] Das, K.; Shibuya, R.; Nakahara, Y.; Germain, N.; Ohshima, T.; Mashima, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 150.
- [14] Casalnuovo, A. L.; Calabrese, J. C.; Milstein, D. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 971.
- [15] Koelliker, R.; Milstein, D. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 707.
- [16] Koelliker, R.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8524.
- [17] Schulz, M.; Milstein, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 318.
- [18] Fulton, J. R.; Holland, A. W.; Fox, D. J.; Bergman, R. G. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 44.
- [19] Cornils, B.; Herrmann, W. A. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, New York, **1996**, Vol. 1.
- [20] Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., Wiley, New York, **1999**.
- [21] Roundhill, D. M. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1.
- [22] Roundhill, D. M. *Catal. Today* **1997**, 37, 155.
- [23] Wolfe, J. P.; Wagaw, S.; Marcoux, J.-F.; Buchwald, S. L. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 805.
- [24] Yang, B. H.; Buchwald, S. L. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 125.
- [25] Hartwig, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 2046.
- [26] Fulton, J. R.; Sklenak, S.; Bouwkamp, M. W.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4722.
- [27] Fox, D. J.; Bergman, R. G. *Organometallics* **2004**, 23, 1656.
- [28] Joslin, F. L.; Johnson, M. P.; Mague, J. T.; Roundhill, D. M. *Organometallics* **1991**, 10, 2781.
- [29] Kaplan, A. W.; Ritter, J. C. M.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6828.
- [30] Campora, J.; Palma, P.; del Rio, D.; Conejo, M. M.; Alvarez, E. *Organometallics* **2004**, 23, 5653.
- [31] Conner, D.; Jayaprakash, K. N.; Cundari, T. R.; Gunnoe, T. B. *Organometallics* **2004**, 23, 2724.
- [32] Zhao, J.; Goldman, A. S.; Hartwig, J. F. *Science* **2005**, 307, 1080.
- [33] Kanzelberger, M.; Zhang, X.; Emge, T. J.; Goldman, A. S.; Zhao, J.; Incarvito, C.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13644.
- [34] Morgan, E.; MacLean, D. F.; McDonald, R.; Turculet, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14234.
- [35] Kimura, T.; Koiso, N.; Ishiwata, K.; Kuwata, S.; Ikariya, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8880.
- [36] Jungton, A.-K.; Herwig, C.; Braun, T.; Limberg, C. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 10009.
- [37] Kläring, P.; Pahl, S.; Braun, T.; Penner, A. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 6785.
- [38] Mena, I.; Casado, M. A.; García-Orduña, P.; Polo, V.; Lahoz, F. J.; Fazal, A.; Oro, L. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 11735.
- [39] Nakajima, Y.; Kameo, H.; Suzuki, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 950.
- [40] Khaskin, E.; Iron, M. A.; Shimon, L. J. W.; Zhang, J.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8542.
- [41] Ni, C.; Lei, H.; Power, P. P. *Organometallics* **2010**, 29, 1988.
- [42] Bryan, E. G.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1328.
- [43] Süss-Fink, G. Z. *Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1980**, 35, 454.
- [44] Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Odiaka, T. I.; Raithby, P. R. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 216, C56.
- [45] Süss-Fink, G.; Khan, L.; Raithby, P. R. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 228, 179.
- [46] Armor, J. N. *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 203.
- [47] Roesky, H. W.; Bai, Y.; Noltemeyer, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 754.
- [48] Gómez-Sal, P.; Martín, A.; Mena, M.; Yélamos, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2185.
- [49] Abarca, A.; Gómez-Sal, P.; Martín, A.; Mena, M.; Poblet, J. M.; Yélamos, C. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 642.
- [50] Ochi, N.; Nakao, Y.; Sato, H.; Sakaki, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8615.
- [51] Hillhouse, G. L.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5472.
- [52] Bercaw, J. E.; Davies, D. L.; Wolczanski, P. T. *Organometallics* **1986**, 5, 443.
- [53] Holl, M. M. B.; Wolczanski, P. T.; Vanduyne, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7989.
- [54] Fafard, C. M.; Adhikari, D.; Foxman, B. M.; Mindiola, D. J.; Ozerov, O. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10318.
- [55] Power, P. P. *Nature* **2010**, 463, 171.
- [56] Power, P. P. *Nat. Chem.* **2012**, 4, 343.
- [57] Mandal, S. K.; Roesky, H. W. *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 298.
- [58] Power, P. P. *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 627.
- [59] Fang, H.; Ling, Z.; Brothers, P.; Fu, X. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 11677.
- [60] Yao, S.; Xiong, Y.; Driess, M. *Organometallics* **2011**, 30, 1748.
- [61] Mazumder, B.; Hector, A. L. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 4673.
- [62] Neumayer, D. A.; Ekerdt, J. G. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 9.
- [63] Dehnicke, K.; Weller, F.; Strähle, J. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 125.

- [64] Frey, G. D.; Lavallo, V.; Donnadiou, B.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *Science* **2007**, *316*, 439.
- [65] Hudnall, T. W.; Moerdyk, J. P.; Bielawski, C. W. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4288.
- [66] Jana, A.; Schulzke, C.; Roesky, H. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4600.
- [67] Meltzer, A.; Inoue, S.; Präsang, C.; Driess, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3038.
- [68] Xiong, Y.; Yao, S.; Müller, R.; Kaupp, M.; Driess, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6912.
- [69] Wraage, K.; Lameyer, L.; Stalke, D.; Roesky, H. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 522.
- [70] Stanciu, C.; Hino, S. S.; Stender, M.; Richards, A. F.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2774.
- [71] Peng, Y.; Guo, J.-D.; Ellis, B. D.; Zhu, Z.; Fetting, J. C.; Nagase, S.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16272.
- [72] Jana, A.; Objartel, I.; Roesky, H. W.; Stalke, D. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 798.
- [73] Peng, Y.; Ellis, B. D.; Wang, X.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12268.
- [74] Chase, P. A.; Stephan, D. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 7433.

(Qin, X.)