

铈系端基亚胺金属有机化合物研究进展

任文山^{a,b} 赵宁^a 陈亮^a 自国甫^{*,a}^(a) 北京师范大学化学学院 北京 100875^(b) 西南大学化学化工学院 重庆 400715

摘要 在过去的 30 多年中, 铈系端基亚胺金属有机化合物因其具有独特的结构特征以及在基团转换与催化方面的潜在应用而受到人们的广泛研究, 并取得了一些很好的成果. 目前, 铈系端基亚胺金属有机化合物已成为金属有机化学领域中一个引人注目的研究热点. 这篇综述主要介绍了铈系端基亚胺金属有机化合物在合成及反应性能方面的研究进展.

关键词 亚胺化合物; 铈系金属有机化合物; 合成; 反应

Progress in Terminal-Imido Organoactinide Complexes

Ren, Wenshan^{a,b} Zhao, Ning^a Chen, Liang^a Zi, Guofu^{*,a}^(a) College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875^(b) College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715

Abstract The terminal-imido organoactinide complexes have received widespread attention over the past three decades due to their unique structural properties and their potential applications in group transfer and catalysis. At present, studies on terminal-imido organoactinide complexes have been regarded as one of the most remarkable fields in organometallic chemistry. This review focuses on the preparation and reactivity study of terminal-imido organoactinide complexes.

Keywords imido complex; organoactinide; preparation; reactivity

近年来, 随着在国际范围内对有机化学新反应、新试剂需求量的急剧增长, 使得金属有机化合物的合成成为世界各国有机关合成和催化学家关注的焦点, 其中对端基亚胺金属有机化合物(又名氮卡宾金属有机化合物, 下文简称亚胺金属有机化合物)的研究尤为引人注意^[1]. 特别是自 20 世纪 90 年代以来, 许多高活性、高选择性(包括立体选择性)的亚胺金属有机化合物被相继合成出来, 并被广泛地用于催化有机化学反应, 如: 催化炔烃的氢氯化反应^[2]、烯烃的复分解反应^[3]等. 有的立体选择性反应甚至达到几乎定量的结果, 展现了它们在医药、生物及化工等领域的广阔的应用前景, 从而使亚胺金属有机化合物的研究成为金属有机化学的前沿研究课题. 目前, 亚胺金属有机化合物的研究已经取得了很好的进展. 但这些研究主要集中于 d-区过渡金属元素, 而有关 f-区金属元素的报道相对较少^[1], 这主要是由于 f-区金

属有机化合物与 d-区过渡金属有机化合物在物理和化学性质上存在较大的差异^[4], 使得 f-区金属有机化合物的制备不如 d-区过渡金属化合物简便. 前人^[5]已对镧系亚胺金属有机化合物的研究做了总结, 本文对铈系亚胺金属有机化合物的制备及其反应性能进行概括.

1 有机铈亚胺化合物(U=NR)

20 世纪 90 年代初, 人们通过胺基消除反应成功地合成出了一系列环戊二烯铈亚胺化合物. 如 Burns 等^[6,7]用甲基化合物(η^5 -C₅Me₅)₂UMe₂ (**1**)与等物质的量的伯胺 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃NH₂ 在 THF 中回流, 得到了加合物 (η^5 -C₅Me₅)₂U=NAr(THF) (Ar=2,6-*i*-Pr₂C₆H₃) (**3c**), 同时释放出 CH₄ (Scheme 1). 增大伯胺的空间位阻, 当 2,4,6-(Me₃C)₃C₆H₂NH₂ 与甲基化合物 **1** 反应时可直接获得亚胺化合物(η^5 -C₅Me₅)₂U=NAr (Ar=2,4,6-(Me₃C)₃-

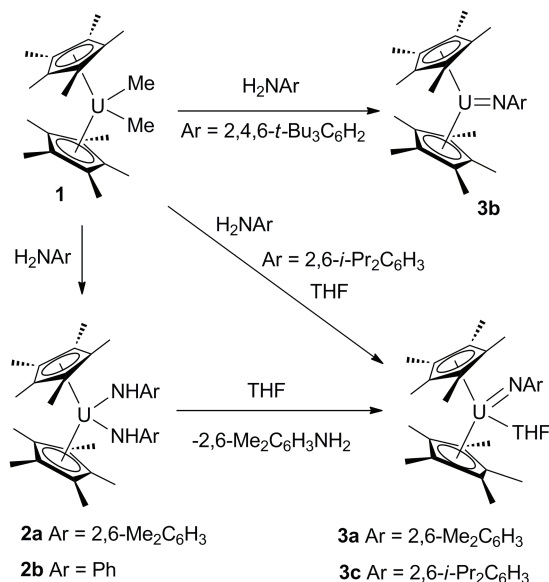
* E-mail: gzzi@bnu.edu.cn

Received November 12, 2012; revised and published online December 7, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20972018, 21074013, 21172022) and the Program for New Century Excellent Talents in University (No. NCET-10-0253).

国家自然科学基金(Nos. 20972018, 21074013, 21172022)和教育部新世纪优秀人才支持计划(No. NCET-10-0253)资助项目.

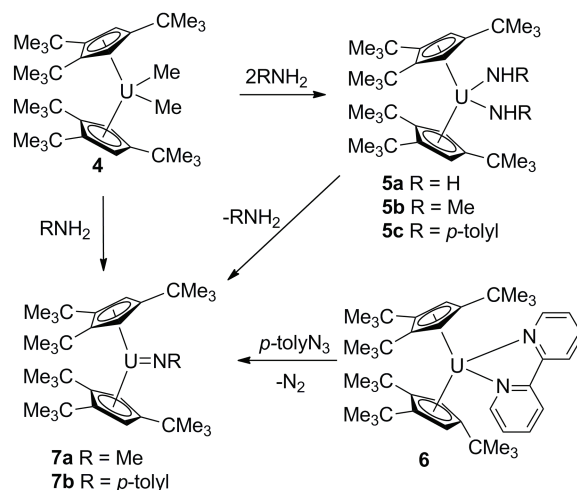
C₆H₂) (**3b**) (Scheme 1)^[7]. 减小伯胺的空间位阻, 当用苯胺与化合物 **1** 反应时却生成了二胺基化合物 (η^5 -C₅Me₅)₂U(NHPh)₂ (**2b**) (Scheme 1)^[7]. 化合物 **2b** 非常稳定, 不能通过热消除反应生成亚胺化合物 (η^5 -C₅Me₅)₂U=NPh. 化合物 (η^5 -C₅Me₅)₂U=NPh(py) (**3d**) 可通过化合物 (η^5 -C₅Me₅)₂UMeCl 与等物质的量的钾盐 KNHPh 来制备^[7]. 但相同条件下, 化合物 (η^5 -C₅Me₅)₂UMeCl 与等物质的量的锂盐 LiNHPh 反应却生成了亚胺加合物 [Li(TMEDA)][(η^5 -C₅Me₅)₂U=NPhCl] (**3e**)^[7]. 从上面的结果可以看出, 伯胺的空间位阻对铀亚胺化合物的形成有较大的影响. 与此同时, Eisen 等^[8]也发现, 空间位阻较大的二胺基化合物 (η^5 -C₅Me₅)₂U(NHAr)₂ (Ar=2,6-Me₂C₆H₃) (**2a**) 可发生热消除反应生成亚胺加合物 (η^5 -C₅Me₅)₂U=NAr(THF) (**3a**) (Scheme 1).



Scheme 1

为了进一步考察空间位阻对铀亚胺化合物形成的影响, 2005 年, Zi 等^[9]以空间位阻较大的环戊二烯衍生物 1,2,4-(Me₃C)₃C₅H₃ 为配体合成出了相应的甲基化合物 [η^5 -1,2,4-(Me₃C)₃C₅H₂]₂UMe₂ (**4**), 该甲基化合物可与 RNH₂ 反应生成二胺基化合物 [η^5 -1,2,4-(Me₃C)₃C₅H₂]₂U(NHR)₂ [R=H (**5a**), Me (**5b**), *p*-tolyl (**5c**)] (Scheme 2). 其中, 化合物 **5b** 和 **5c** 可发生热消除反应生成相应的亚胺化合物 [η^5 -1,2,4-(Me₃C)₃C₅H₂]₂U=NR [R=Me (**7a**), *p*-tolyl (**7b**)] (Scheme 2), 但化合物 [η^5 -1,2,4-(Me₃C)₃C₅H₂]₂U(NH₂)₂ (**5a**) 则不能发生相应的胺基消除反应. 减小配体的空间位阻, 甲基化合物 [η^5 -1,3-(Me₃C)₂-C₅H₃]₂UMe₂ 与 NH₃ 反应时生成了二聚体 { [η^5 -1,3-(Me₃C)₂C₅H₃]₂U }₂(μ -NH)₂, 而与对甲苯胺反应时却生成

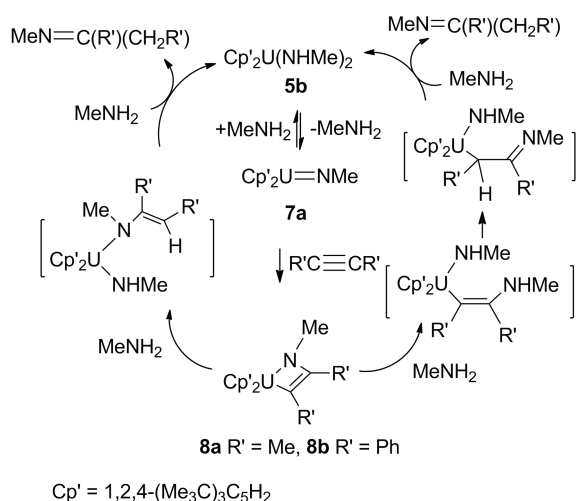
了二胺基化合物 [η^5 -1,3-(Me₃C)₂C₅H₃]₂U(NH-*p*-tolyl)₂, 但该化合物不发生胺基消除反应. 这再次说明, 空间位阻效应(包括伯胺和配体的空间效应)对铀亚胺化合物的形成过程有着非常重要的影响. 增大空间位阻有利于降低热消除反应的活化能, 使反应得以顺利进行. 化合物 **7b** 也可通过化合物 **4** 与等物质的量的对甲苯胺反应来制备. 另外, 联吡啶化合物 [η^5 -1,2,4-(Me₃C)₃C₅H₂]₂U-(bipy) (**6**) 作为一个非常重要的合成子, 它可与等物质的量的 *p*-tolylN₃ 发生反应生成亚胺化合物 **7b** (Scheme 2)^[10], 这为亚胺化合物的合成提供了新的思路.



Scheme 2

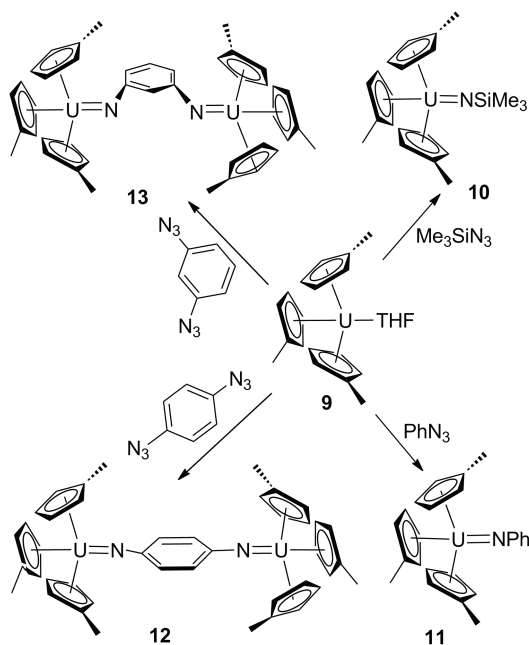
亚胺化合物 [η^5 -1,2,4-(Me₃C)₃C₅H₂]₂U=NR [R=Me (**7a**), *p*-tolyl (**7b**)], 不与亲电试剂 Me₃SiX (X=Cl, Br, I) 发生反应, 但可与 SiF₄ 和 BF₃(OEt₂) 反应生成氟化物 [η^5 -1,2,4-(Me₃C)₃C₅H₂]₂UF₂^[9]. 亚胺化合物 **7a** 可与不饱和化合物如炔烃 MeC≡CMe 和 PhC≡CPh 发生[2+2]环加成反应, 生成环状金属化合物 [η^5 -1,2,4-(Me₃C)₃-C₅H₂]₂U[N(Me)C(R')=C(R')] [R'=Me (**8a**), Ph (**8b**)] (Scheme 3)^[9]. 另外, 加热条件下, 二胺基化合物 [η^5 -1,2,4-(Me₃C)₃C₅H₂]₂U(NHMe)₂ (**5b**) 也可与炔烃直接反应生成相同的环状化合物. 该环状金属化合物可进一步与两分子的 MeNH₂ 反应生成二胺基化合物 **5b** 和有机亚胺化合物 MeN=C(R')(CH₂R'), 从而完成了炔烃的氢氨化反应催化历程(Scheme 3)^[9].

除四价铀亚胺化合物外, 近年来有关高价铀亚胺化合物(+5 和 +6 价)的研究也取得了一些进展. 其中, 用叠氮化物 RN₃ 氧化低价铀是制备高价铀亚胺化合物的一种重要方法. 1985 年, Andersen 等^[11]用叠氮化物 RN₃ (R=Ph, Me₃Si) 与三价铀化合物 (η^5 -C₅H₄Me)₃U(THF) (**9**) 反应制得了五价铀亚胺化合物 (η^5 -C₅H₄Me)₃U=NR [R=Me₃Si (**10**), Ph (**11**)] (Scheme 4). 后来他们^[12]又将 **9** 分别与叠氮化物 1,4-(N₃)₂C₆H₄ 和 1,3-(N₃)₂C₆H₄ 反应生成



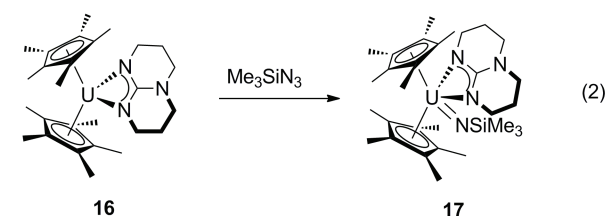
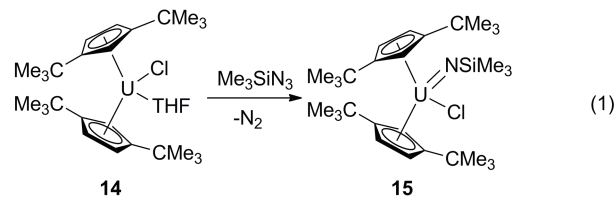
Scheme 3

了双核 U(V)-U(V) 亚胺化合物 **12** 和 **13** (Scheme 4). 1987 年, Lappert 等^[13]也用叠氮化合物 Me₃SiN₃ 与三价铀化合物 [η^5 -1,3-(Me₃C)₂C₅H₃]₂U(Cl)(THF) (**14**) 反应生成了相应的五价铀亚胺化合物 [η^5 -1,3-(Me₃C)₂C₅H₃]₂U=NSiMe₃(Cl) (**15**) (Eq. 1). 2010 年, Evans 等^[14]通过 Me₃SiN₃ 直接氧化三价铀化合物 (η^5 -C₅Me₅)₂U(hpp) ([hpp]H = 1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]-pyrimidine) (**16**) 制得了五价铀亚胺化合物 (η^5 -C₅Me₅)₂(hpp)U=NSiMe₃ (**17**) (Eq. 2).

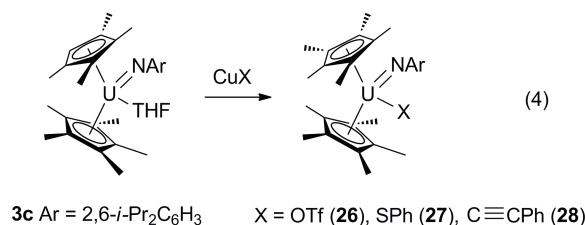
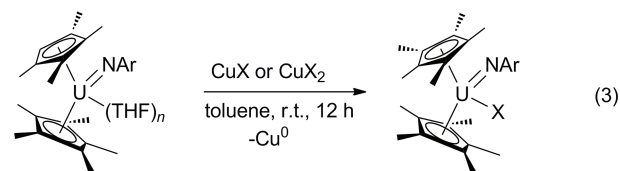


Scheme 4

除上述制备方法外, 铜盐也可将四价铀亚胺化合物氧化为相应的五价铀亚胺化合物. 2008 年, Kiplinger 等^[15,16]发现四价铀亚胺化合物 (η^5 -C₅Me₅)₂U=NAr (Ar = 2,4,6-(Me₃C)₃C₆H₂) (**3b**) 和 (η^5 -C₅Me₅)₂U=NAr-

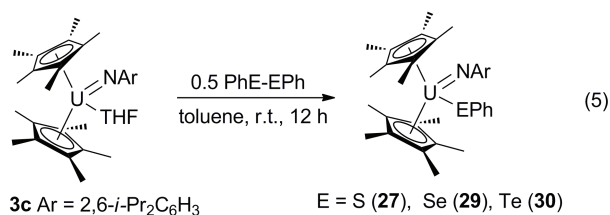


(THF) (Ar = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃) (**3c**) 与铜盐 CuX_n (*n* = 1, X = Cl, Br, I; *n* = 2, X = F) 反应时, 生成了相应的五价铀亚胺化合物 (η^5 -C₅Me₅)₂U=NAr(X) [Ar = 2,4,6-(Me₃C)₃C₆H₂, X = F (**18**), Cl (**19**), Br (**20**), I (**21**); Ar = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃, X = F (**22**), Cl (**23**), Br (**24**), I (**25**)] (Eq. 3). 非卤代亚胺化合物也可通过类似的方法来制备. 例如, 用 (CuOTf)₂ 氧化四价铀亚胺化合物 **3c** 可得到相应的五价铀亚胺化合物 (η^5 -C₅Me₅)₂U=NAr(OTf) (Ar = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃) (**26**) (Eq. 4)^[15,17]. 75 °C 下, **3c** 与 5 倍量的 CuSPh 反应可生成亚胺化合物 (η^5 -C₅Me₅)₂U=NAr(SPh) (Ar = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃) (**27**) (Eq. 4)^[15,17]. 这种单电子氧化法还可用来制备 “U—C” 键化合物. 如 75 °C 下, 化合物 **3c** 与 Cu—C≡CPh 反应可得到炔基亚胺化合物 (η^5 -C₅Me₅)₂U=NAr(C≡CPh) (Ar = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃) (**28**) (Eq. 4)^[18].

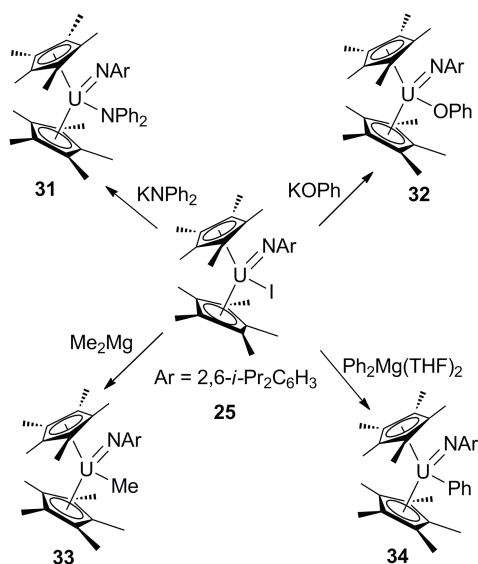


这类反应的氧化剂并不仅限于铜盐, PhE-EPh (E = S, Se, Te) 也可将化合物 **3c** 氧化为相应的五价铀亚胺化合物 (η^5 -C₅Me₅)₂U=NAr(EPh) [Ar = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃, E = S (**27**), Se (**29**), Te (**30**)] (Eq. 5)^[19]. 可以看出, 作为 “软碱”

的硫族元素也可以与高价态的“硬酸”铀形成稳定的化合物。

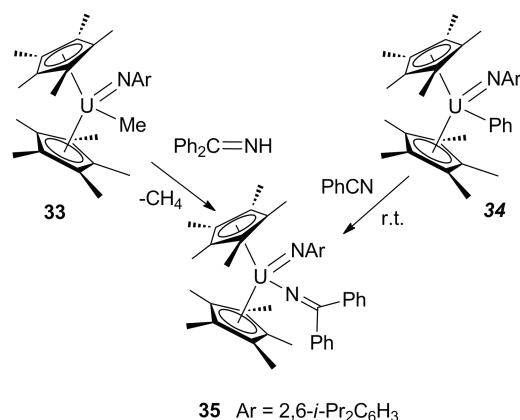


另外, 这类卤代五价铀亚胺化合物可发生交换反应^[17], 如钾盐 KNPh₂ 和 KOPh 可与化合物 **25** 反应生成新的亚胺化合物 (η^5 -C₅Me₅)₂U = NAr(NPh₂) (Ar = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃) (**31**), (η^5 -C₅Me₅)₂U = NAr(OPh) (Ar = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃) (**32**) (Scheme 5). 同样, 化合物 **25** 与 Me₂Mg 或 Ph₂Mg(THF)₂ 反应可得到烷基化合物 (η^5 -C₅Me₅)₂U = NAr(Me) (Ar = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃) (**33**) 和芳基化合物 (η^5 -C₅Me₅)₂U = NAr(Ph) (Ar = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃) (**34**) (Scheme 5). 化合物 **28**, **33** 和 **34** 的形成说明 U(V)亚胺化合物能与所有杂化类型(sp, sp² 和 sp³)的碳原子成键生成稳定的 U—C 化合物. 烷基或芳基五价铀亚胺化合物还可发生插入和交换反应^[17]. 如化合物 (η^5 -C₅Me₅)₂U = NAr(N=CPh₂) (Ar = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃) (**35**) 可通过亚胺化合物 **33** 与过量的 Ph₂C=NH 在加热条件下消除 1 分子的 CH₄ 获得, 也可通过 PhCN 插入亚胺化合物 **34** 的 U—C(Ph)键来制备(Scheme 6).



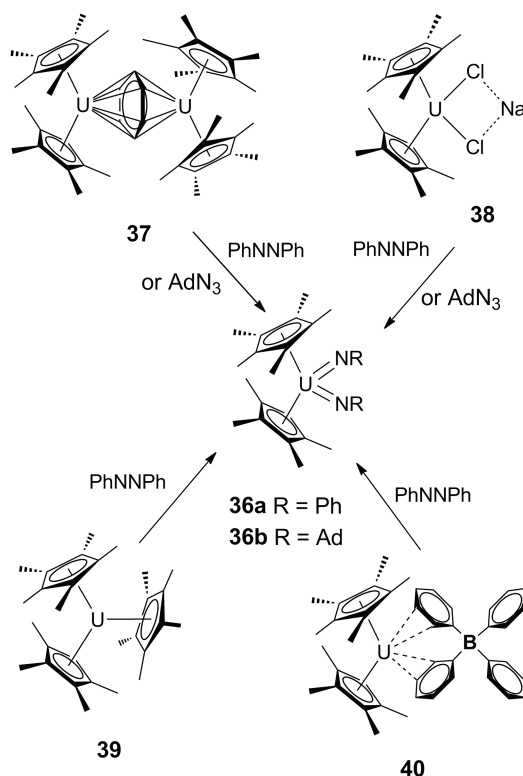
Scheme 5

六价铀亚胺化合物可通过偶氮化合物或叠氮化物氧化三价铀化合物来制备. 如偶氮苯 PhNNPh 可将三价铀化合物[(η^5 -C₅Me₅)₂U]₂(μ -C₆H₆) (**37**)^[20], (η^5 -C₅Me₅)₂UCl (NaCl) (**38**)^[21], (η^5 -C₅Me₅)₃U (**39**)^[20]和[(η^5 -C₅Me₅)₂-



Scheme 6

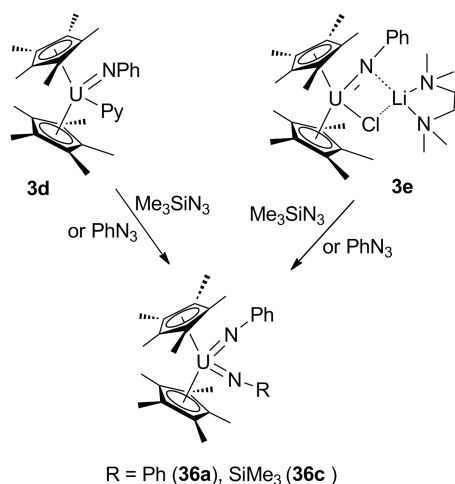
U][(μ -Ph)₂BPh₂] (**40**)^[20]氧化为六价铀亚胺化合物 (η^5 -C₅Me₅)₂U(=NPh)₂ (**36a**) (Scheme 7). 化合物 **37**^[22]和 **38**^[21]还可被叠氮化物 AdN₃ (Ad = 1-adamantyl)氧化为六价铀亚胺化合物 (η^5 -C₅Me₅)₂U(=NAd)₂ (**36b**) (Scheme 7).



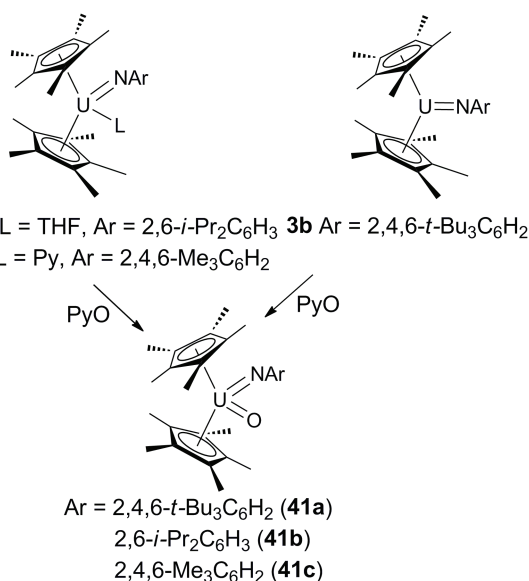
Scheme 7

六价铀亚胺化合物也可通过氧化相应的四价铀亚胺化合物来制备. 1995 年, Burns 等^[7]用等物质的量的叠氮化物 RN₃ (R = Ph, Me₃Si)与亚胺化合物 (η^5 -C₅Me₅)₂U = NPh(py) (**3d**)和[Li(TMEDA)][(η^5 -C₅Me₅)₂U(NPh)Cl] (**3e**)反应制得了六价铀亚胺化合物 (η^5 -C₅Me₅)₂U(=NPh)₂ (**36a**)和 (η^5 -C₅Me₅)₂U(=NPh)(=NSiMe₃) (**36c**)

(Scheme 8). 化合物 **36a** 也可通过氯化物 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}(\text{Me})(\text{Cl})$ 与 1 分子的锂盐 $\text{LiN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 反应制得^[23]. **36a** 还可通过甲基化合物 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}(\text{Me})_2$ (**1**) 与 1 分子的 PhNHNHPh 反应制得^[7]. 另外, 他们^[7]还发现 N—O 吡啶(PyO)也可将四价铀亚胺化合物氧化为相应的六价铀亚胺化合物, 该亚胺化合物同时还含有 $\text{U}=\text{O}$ 多重键, 这也是制备高价 $\text{U}=\text{O}$ 多重键化合物的一种方法. 如亚胺化合物 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}=\text{NAr}$ [$\text{Ar} = 2,4,6\text{-(Me}_3\text{C)}_3\text{C}_6\text{H}_2$] (**3b**), $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}=\text{NAr}(\text{THF})$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) (**3c**) 和 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}=\text{NAr}(\text{py})$ ($\text{Ar} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) (**3f**) 与 PyO 反应时生成了稳定的六价铀亚胺化合物 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}=\text{NAr}(\text{O})$ [$\text{Ar} = 2,4,6\text{-(Me}_3\text{C)}_3\text{C}_6\text{H}_2$] (**41a**), $2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**41b**), $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ (**41c**)] (Scheme 9). 但亚胺化合物 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}=\text{NPh}(\text{py})$ (**3d**) 与 PyO 反应时却生成了 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}(\text{=NPh})_2$ (**36a**), $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ 和 “ UO_2 ”.

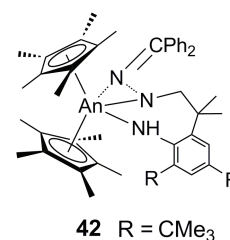
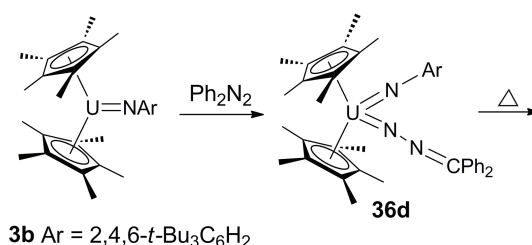


Scheme 8



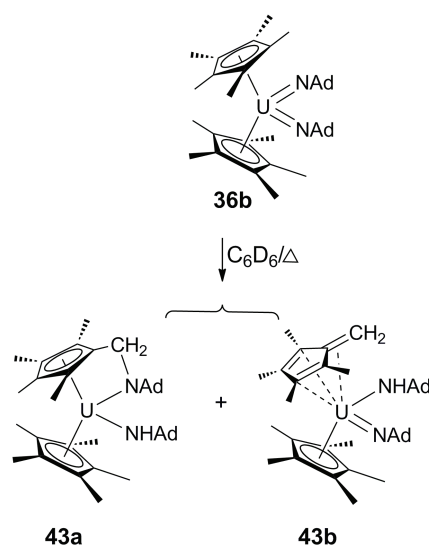
Scheme 9

重氮化物也可将四价铀氧化为相应的六价铀亚胺化合物. 如 2002 年, Kiplinger 等^[24]用 Ph_2CN_2 将四价铀亚胺化合物 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}=\text{NAr}$ [$\text{Ar} = 2,4,6\text{-(Me}_3\text{C)}_3\text{C}_6\text{H}_2$] (**3b**) 氧化成了六价铀亚胺化合物 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}=\text{NAr}(\text{=NN=CPh}_2)$ ($\text{Ar} = 2,4,6\text{-}t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) (**36d**) (Scheme 10).

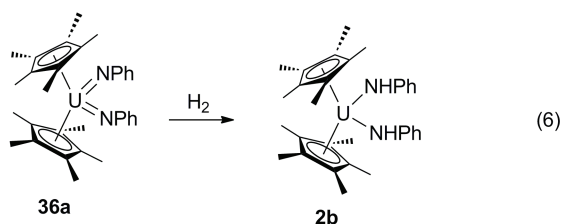


Scheme 10

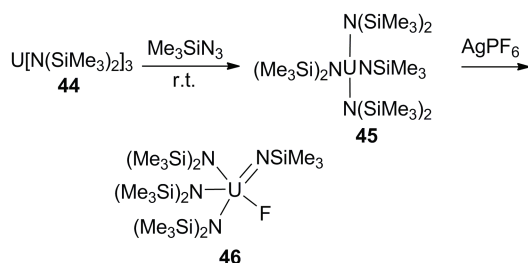
六价铀亚胺化合物对有机试剂如烯烃、炔烃、胺等都没有反应活性, 但化合物 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}=\text{NAr}(\text{=NN=CPh}_2)$ ($\text{Ar} = 2,4,6\text{-(Me}_3\text{C)}_3\text{C}_6\text{H}_2$) (**36d**)^[24] 和 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}(\text{=NAd})_2$ (**36b**)^[25] 在加热条件下, 能发生分子内的 C—H 键活化反应, 生成化合物 **42** 和 **43a/43b** (Schemes 10, 11). 六价铀亚胺化合物 **36a** 可被 H_2 还原为四价铀二胺基化合物 **2b** (Eq. 6)^[7].



Scheme 11

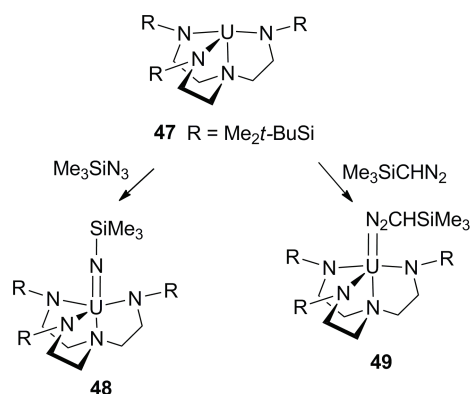


除了上述茂类亚胺化合物外, 非茂类亚胺化合物的研究也取得了一些进展. 1988 年, Andersen 等^[26]将三价铀化合物 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{U}$ (**44**)与等物质的量的叠氮化物反应制得了五价铀亚胺化合物 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{U}=\text{NSiMe}_3$ (**45**) (Scheme 12). 随后, Burns 等^[27]用 AgPF_6 成功地将该五价铀亚胺化合物氧化为相应的六价铀化合物 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{U}=\text{NSiMe}_3(\text{F})$ (**46**) (Scheme 12).



Scheme 12

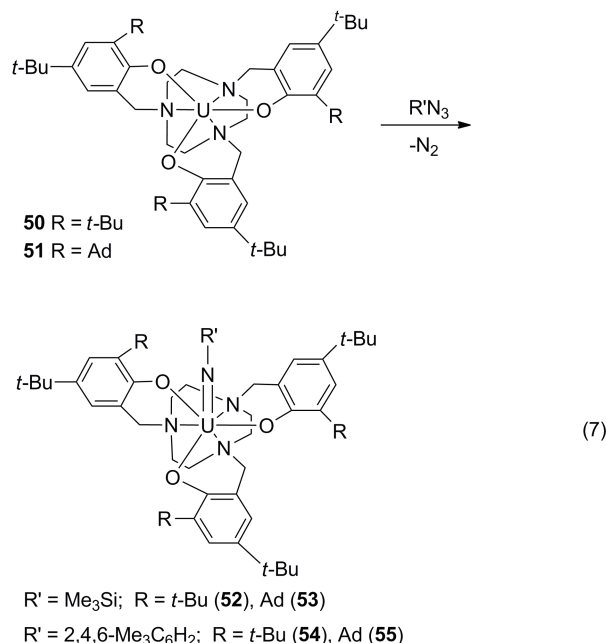
2002 年, Scott 等^[28]也用同样的方法将 Me_3SiN_3 与等物质的量的三价铀化合物 $(\text{NN}'_3)\text{U}$ (**47**) ($\text{NN}'_3 = \text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSiMe}_2t\text{-Bu})_3$) 反应制备出了五价铀亚胺化合物 $(\text{NN}'_3)\text{U}=\text{NSiMe}_3$ (**48**) (Scheme 13). 但重氮化合物 $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$ 与化合物 **47** 反应时没有生成相应的卡宾化合物 $(\text{NN}'_3)\text{U}=\text{CHSiMe}_3$, 而是生成了五价铀亚胺化合物 $(\text{NN}'_3)\text{U}=\text{N}_2\text{CHSiMe}_3$ (**49**) (Scheme 13).



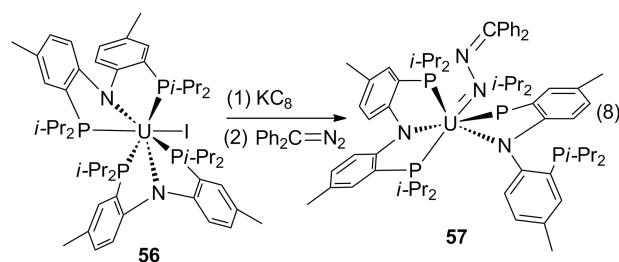
Scheme 13

2003 年, Meyer 等^[29]用三价铀化合物 $[(t\text{-BuArO})_3\text{-tacn}]\text{U}$ [$(t\text{-BuArOH})_3\text{tacn} = 1,4,7\text{-tris}(3,5\text{-di-}t\text{-butyl-2-hydroxybenzyl})\text{-1,4,7-triazacyclononane}$] (**50**)与 Me_3SiN_3

反应成功地制备出了五价铀亚胺化合物 $[(t\text{-BuArO})_3\text{-tacn}]\text{U}=\text{NSiMe}_3$ (**52**) (Eq. 7). 改变配体的空间位阻, 化合物 $[(\text{AdArO})_3\text{tacn}]\text{U}$ ($\text{Ad} = \text{adamantyl}$) (**51**)与 Me_3SiN_3 反应时, 也生成了相应的亚胺化合物 $[(\text{AdArO})_3\text{tacn}]\text{U}=\text{NSiMe}_3$ (**53**) (Eq. 7)^[30]. 三价铀化合物 **50** 和 **51** 也可被其它叠氮化合物如 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3$ 氧化为相应的五价铀亚胺化合物 $[(t\text{-BuArO})_3\text{tacn}]\text{U}=\text{N}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ (**54**) 和 $[(\text{AdArO})_3\text{-tacn}]\text{U}=\text{N}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ (**55**) (Eq. 7)^[31].



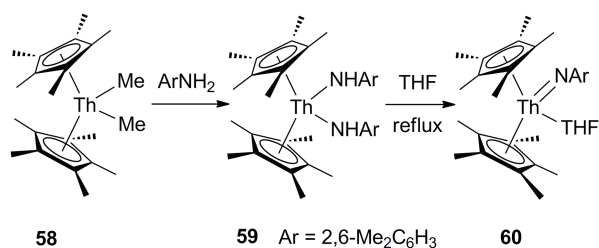
2009 年, Kiplinger 等^[32]先将三价铀化合物 $(\text{PNP})_2\text{U}(\text{I})$ (**56**) ($\text{PNP} = [(2\text{-}i\text{-Pr}_2\text{P-4-MeC}_6\text{H}_3)_2\text{N}]^-$) 用 KC_8 还原为二价铀中间体, 然后再与重氮化合物 Ph_2CN_2 反应生成了四价铀亚胺化合物 $(\text{PNP})_2\text{U}[\eta^2\text{-(N,N')=N-N=CPh}_2]$ (**57**) (Eq. 8).



2 有机钍亚胺化合物($\text{Th}=\text{NR}$)

相对于有机铀亚胺化合物来看, 有关钍亚胺化合物的报道很少. 1996 年, Eisen 等^[33,34]用 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$ 与甲基化合物 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{ThMe}_2$ (**58**)反应制得了二胺基化合物 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Th}(\text{NHAr})_2$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) (**59**), 该化合物可进一步发生热消除反应生成相应的亚胺加

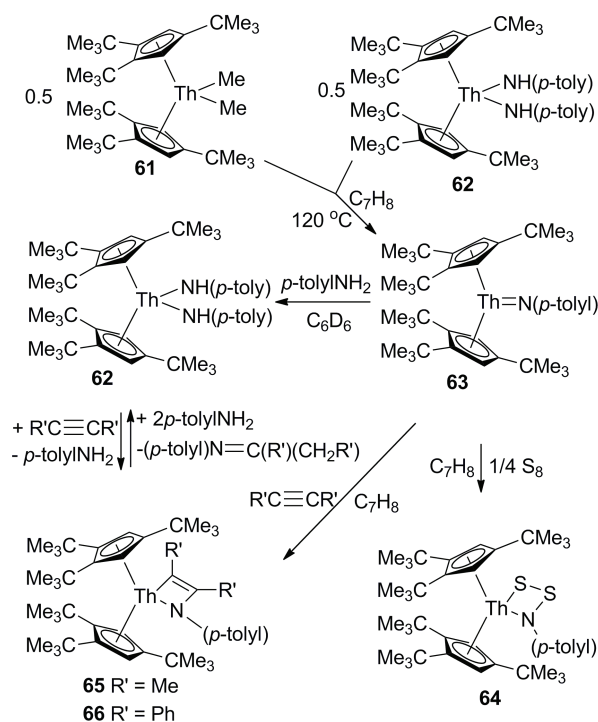
合物(η^5 -C₅Me₅)₂Th=NAr(THF) (**60**) (Scheme 14).



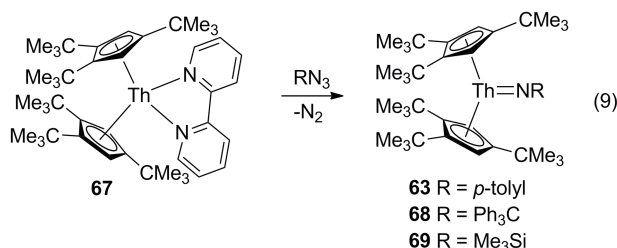
Scheme 14

Zi 等^[9]将等物质的量的铀甲基化合物 [η^5 -1,2,4-(Me₃C)₃C₅H₂]₂U(OMe)₂ (**4**) 和二胺基化合物 [η^5 -1,2,4-(Me₃C)₃C₅H₂]₂U(NHR)₂ [R=Me (**5b**), *p*-tolyl (**5c**)] 在甲基环己烷中加热回流制得了亚胺化合物 [η^5 -1,2,4-(Me₃C)₃C₅H₂]₂U=NMe (**7a**) 和 [η^5 -1,2,4-(Me₃C)₃C₅H₂]₂U=N(*p*-tolyl) (**7b**)。近来, 我们^[35]采用类似的方法将等物质的量的钍甲基化合物 **61** 和二胺基化合物 **62** 在甲苯中加热回流也实现了相应亚胺化合物的合成(Scheme 15)。但与铀的二胺基化合物 [η^5 -1,2,4-(Me₃C)₃C₅H₂]₂U(NHMe)₂^[9]不同, 空间位阻较小的钍二胺基化合物 [η^5 -1,2,4-(Me₃C)₃C₅H₂]₂Th(NHMe)₂ 与相应的甲基化合物 **61** 在甲苯中回流 3 d 也没有观察到亚胺化合物的生成^[35]。这可能是由于 Th⁴⁺ 半径较大, 能为配体提供足够的空间, 减小了配位基团之间的拥挤程度, 增加了分子的热稳定性, 从而使热消除反应的能垒增大的结果。这些结果说明通过二胺基化合物热消除来制备铜系亚胺化合物时, 反应受 Cp 环上取代基的空间位阻、胺基空间位阻以及中心金属离子半径大小的影响, 增加 Cp 配体和胺基的空间位阻或减小中心金属离子半径都可以降低胺基消除反应的能垒^[35]。另外, 联吡啶化合物 [η^5 -1,2,4-(Me₃C)₃C₅H₂]₂Th(bipy) (**67**) 作为一个非常重要的合成子, 它可与等物质的量的 RN₃ 发生反应生成亚胺化合物(Eq. 9)^[36]。

与铀亚胺化合物 [η^5 -1,2,4-(Me₃C)₃C₅H₂]₂U=NR (R=Me, *p*-tolyl)^[9,10]的性质相似, 由于受空间位阻的影响, 钍亚胺化合物 **63** 也不与亲电试剂(如 Me₃SiCl, Me₃SiCN 等)发生反应, 但可与一些不饱和试剂(如炔烃)相作用^[35]。同时, 它们的性质也存在一些差异。例如, 铀亚胺化合物 [η^5 -1,2,4-(Me₃C)₃C₅H₂]₂U=NR (R=Me, *p*-tolyl)^[9,10]与氧化剂如单质硫反应时, 可定量地生成硫化物“US₂”和二聚体[2,3,5-(Me₃C)₃C₅H₂]₂。而钍亚胺化合物 **63** 与 0.25 equiv. 单质 S₈ 反应时却生成了环状化合物 [η^5 -1,2,4-(Me₃C)₃C₅H₂]₂Th[N(*p*-tolyl)S-S] (**64**) (Scheme 15)^[35]。钍亚胺化合物 [η^5 -1,2,4-(Me₃C)₃C₅H₂]₂U=N(*p*-tolyl)^[9]不与炔烃发生反应, 而钍亚胺化合物 **63** 可与炔烃 RC≡CR (R=Me, Ph) 发生[2+2]环加成反应, 生成环



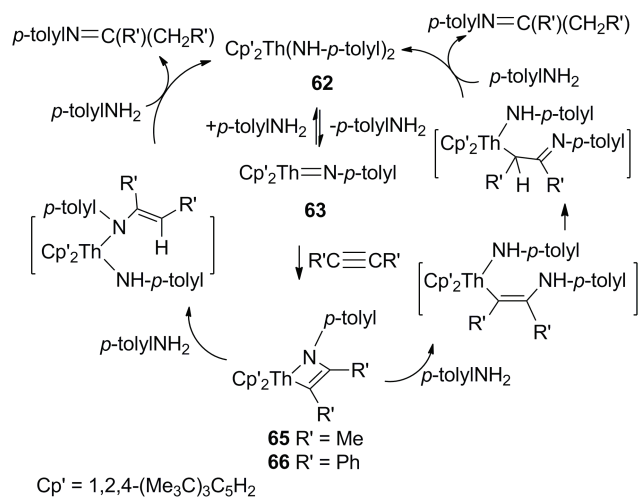
Scheme 15



状化合物 [η^5 -1,2,4-(Me₃C)₃C₅H₂]₂Th[N(*p*-tolyl)C(R')=C(R')] [R'=Me (**65**), Ph (**66**)] (Scheme 15)^[35]。这种差异来源于金属离子半径的不同, 即 Th⁴⁺ 的离子半径比 U⁴⁺ 的稍大, 亚胺化合物 **63** 可提供足够的配位空间与炔烃进行环加成反应。但空间位阻较大的炔烃如 Me₃SiC≡CSiMe₃ 则不与化合物 **63** 反应。亚胺 **63** 与端炔 PhC≡CH 反应时, 立即分解为游离配体 1,2,4-(Me₃C)₃C₅H₃^[35]。从这些结果可以看出, 铜系亚胺化合物与炔烃的[2+2]环加成反应受空间位阻和电子效应的影响。

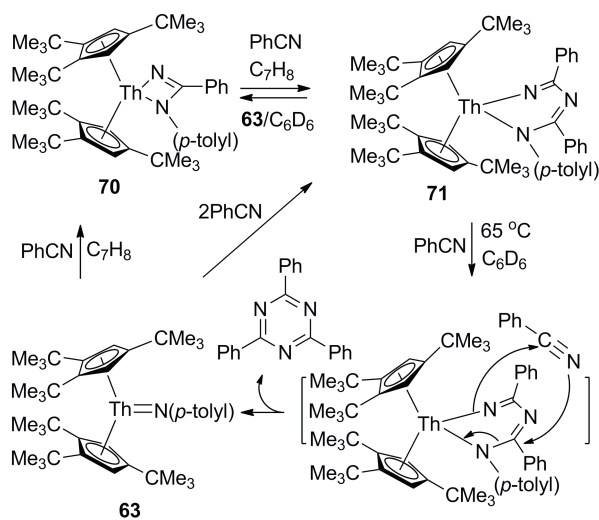
亚胺化合物 **63** 可与 *p*-tolylNH₂ 反应生成二胺基化合物 **62** (Scheme 15), 该二胺基化合物也可直接与相应的炔烃反应生成环状化合物 **65** 和 **66** (Scheme 15)^[35]。与环状钍化合物 **8a** 和 **8b** 相似, 化合物 **65** 和 **66** 也可与 2 当量的伯胺 *p*-tolylNH₂ 发生反应, 生成二胺基化合物 **62** 和有机亚胺(*p*-tolyl)N=C(R')CH₂R' (R'=Me, Ph), 从而完成了炔烃的氢氨化反应催化历程(Scheme 16)^[35]。

亚胺化合物 **63** 不仅可以与 C≡C 化合物反应, 它还



Scheme 16

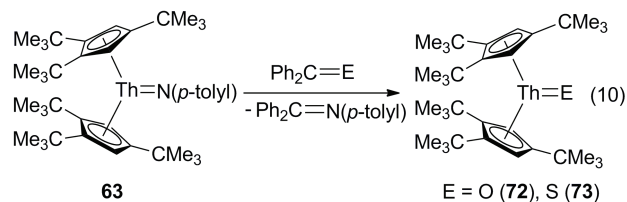
可以与 $\text{C}\equiv\text{N}$ 化合物反应. 例如, 1 equiv.或 2 equiv.的 PhCN 与亚胺化合物 **63** 反应时, 分别获得了环状化合物 $[\eta^5\text{-1,2,4-(Me}_3\text{C)}_3\text{C}_5\text{H}_2]_2\text{Th}[\text{N}(p\text{-tolyl)}\text{C(Ph)=N}]$ (**70**) 和 $[\eta^5\text{-1,2,4-(Me}_3\text{C)}_3\text{C}_5\text{H}_2]_2\text{Th}[\text{N}(p\text{-tolyl)}\text{C(Ph)=NC(Ph)=N}]$ (**71**) (Scheme 17)^[35]. 化合物 **71** 也可通过 PhCN 与化合物 **70** 反应制得. 另外, 化合物 **70** 也可通过化合物 **71** 与等物质的量的亚胺化合物 **63** 反应制备. 与 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Th}=\text{NCMe}_2(p\text{-FC}_6\text{H}_4)$ ^[37] 体系不同, 第三分子的 PhCN 不能与化合物 **71** 进一步发生插入反应生成八元环状化合物, 而是分离获得了三聚体 $(\text{PhNC})_3$ (Scheme 17). 该结果说明亚胺化合物 **63** 可催化 PhCN 的三聚反应.



Scheme 17

此外, 亚胺化合物 $[\eta^5\text{-}1,2,4\text{-(Me}_3\text{C)}_3\text{C}_5\text{H}_2\text{)]}_2\text{Th} = \text{N}(p\text{-tolyl})$ (**63**)还可与 $\text{Ph}_2\text{C}=\text{E}$ ($\text{E}=\text{O}, \text{S}$)发生加成消除反应生成相应的氧化物 $[\eta^5\text{-}1,2,4\text{-(Me}_3\text{C)}_3\text{C}_5\text{H}_2\text{)]}_2\text{Th}=\text{O}$ (**72**)和硫化物 $[\eta^5\text{-}1,2,4\text{-(Me}_3\text{C)}_3\text{C}_5\text{H}_2\text{)]}_2\text{Th}=\text{S}$ (**73**) (Eq.

10)^[38], 这为钢系氧族金属有机化合物($An=E$; $E=O, S$)的合成提供了一条新的途径.



3 结束语

钢系金属-配体多重键化合物是金属有机化学的一个前沿研究领域。30 多年来,人们在这方面进行了积极的探索,在总结了空间效应、电子效应以及金属离子半径效应的基础上合成得到了一些钢系亚胺金属有机化合物。目前,钢系金属-配体多重键化合物的研究尚处于起步阶段,对比亚胺化合物更活泼的膦化物($An=PR$)、氧族化合物($An=E$; $E=O, S, Se, Te$)以及碳卡宾化合物($An=CR_2$)的合成,将成为今后钢系金属有机化学的目标^[39,40]。对它们的研究重点除了在合成新的化合物以外,更重要的在寻找新的应用领域方面。而能稳定其中心金属离子的高空间位阻的配体的合成,将成为今后更主要的研究目标。研究这类化合物的合成、性质、反应和催化性能,必定会对丰富和发展有机化学做出应有的贡献。

References

- [1] For selected reviews, see: (a) Nugent, W. A.; Mayer, J. M. *Metal-Ligand Multiple Bonds*, John Wiley and Sons, New York, **1988**.
(b) Duncan, A. P.; Bergman, R. G. *Chem. Record*. **2002**, 2, 431.
(c) Mountford, P. *Chem. Commun.* **1997**, 2127.
(d) Buchmeiser, M. R. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1565.
(e) Schrock, R. R. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 145.
(f) Herndon, J. W. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206~207, 237.
(g) Vignolle, J.; Catton, X.; Bourissou, D. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3333.
(h) Öfele, K.; Tosh, E.; Taubmann, C.; Herrmann, W. A. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3408.
(i) Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2006**, 2501.
(j) Barnea, E.; Eisen, M. S. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 855.
(k) Fox, A. R.; Bart, S. C.; Meyer, K.; Cummins, C. C. *Nature* **2008**, 455, 341.
(l) Andrea, T.; Eisen, M. S. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 550.
(m) Graves, C. R.; Kiplinger, J. L. *Chem. Commun.* **2009**, 3831.
(n) Hayton, T. W. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1145.
(o) Zi, G.-F.; Zhang, Z.-B.; Xiang, L.; Wang, Q.-W. *Chin. J. Org. Chem.* **2006**, 26, 1606 (in Chinese).
(自国甫, 张站斌, 向丽, 王秋文, 有机化学, **2006**, 26, 1606.)
(p) Szabo, Z.; Toraishi, T.; Vallet, V.; Grenthe, I. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 784.
(q) Van Horn, J. D.; Huang, H. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 765.
(r) Sessler, J. L.; Melfi, P. J.; Pantos, D. G. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 816.

- (s) Arnold, P. L.; Love, J. B.; Patel, D. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 1973.
- (t) Fortier, S.; Hayton, T. W. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 197.
- (u) Arnold, P. L. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 9005.
- [2] For selected papers, see: (a) Li, Y.; Shi, Y.; Odom, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1794.
- (b) Cao, C.; Shi, Y.; Odom, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2880.
- (c) Ackermann, L.; Bergman, R. G.; Loy, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11956.
- [3] For selected reviews, see: (a) Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 4592.
- (b) Schrock, R. R. *Tetrahedron* **1999**, 55, 8141.
- [4] Evans, W. J. *Polyhedron* **1987**, 6, 803.
- [5] (a) Giesbrecht, G. R.; Gordon, J. C. *Dalton Trans.* **2004**, 2387.
- (b) Liu, Z. X.; Chen, Y. F. *Sci. Sin. Chim.* **2011**, 41, 304 (in Chinese).
- (刘智潇, 陈耀峰, 中国科学: 化学, **2011**, 41, 304.)
- [6] Arney, D. S. J.; Burns, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9840.
- [7] Arney, D. S. J.; Burns, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9448.
- [8] Straub, T.; Frank, W.; Reiss, G. J.; Eisen, M. S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2541.
- [9] Zi, G.; Bloch, L. L.; Jia, L.; Andersen, R. A. *Organometallics* **2005**, 24, 4602.
- [10] Zi, G.; Jia, L.; Werkema, E. L.; Walter, M. D.; Gottfriedsen, J. P.; Andersen, R. A. *Organometallics* **2005**, 24, 4251.
- [11] Brennan, J. G.; Andersen, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 514.
- [12] Rosen, R. K.; Andersen, R. A.; Edelstein, N. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4588.
- [13] Blake, P. C.; Lappert, M. F.; Taylor, R. G.; Atwood, J. L.; Zhang, H. *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 139, 13.
- [14] Evans, W. J.; Montalvo, E.; Ziller, J. W.; DiPasquale, A. G.; Rheingold, A. L. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 222.
- [15] Graves, C. R.; Scott, B. L.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11914.
- [16] Graves, C. R.; Yang, P.; Kozimor, S. A.; Vaughn, A. E.; Clark, D. L.; Conradson, S. D.; Schelter, E. J.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Hay, P. J.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5272.
- [17] Graves, C. R.; Vaughn, A. E.; Schelter, E. J.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 11879.
- [18] Graves, C. R.; Scott, B. L.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *Organometallics* **2008**, 27, 3335.
- [19] Graves, C. R.; Scott, B. L.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *Chem. Commun.* **2009**, 776.
- [20] Evans, W. J.; Kozimor, S. A.; Ziller, J. W. *Chem. Commun.* **2005**, 4681.
- [21] Warner, B. P.; Scott, B. L.; Burns, C. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 959.
- [22] Evans, W. J.; Traina, C. A.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 17473.
- [23] Arney, D. S. J.; Burns, C. J.; Smith, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10068.
- [24] Kiplinger, J. L.; Morris, D. E.; Scott, B. L.; Burns, C. J. *Chem. Commun.* **2002**, 30.
- [25] Peters, R. G.; Warner, B. P.; Scott, B. L.; Burns, C. J. *Organometallics* **1999**, 18, 2587.
- [26] Zalkin, A.; Brennan, J. G.; Andersen, R. A. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1988**, 44, 1553.
- [27] Burns, C. J.; Smith, W. H.; Huffman, J. C.; Sattelberger, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3237.
- [28] Roussel, P.; Boaretto, R.; Kingsley, A. J.; Alcock, N. W.; Scott, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1423.
- [29] Castro-Rodriguez, I.; Olsen, K.; Gantzel, P.; Meyer, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4565.
- [30] Castro-Rodriguez, I.; Nakai, H.; Meyer, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 2389.
- [31] Bart, S. C.; Anthon, C.; Heinemann, F. W.; Bill, E.; Edelstein, N. M.; Meyer, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12536.
- [32] Cantat, T.; Graves, C. R.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 3681.
- [33] Haskel, A.; Straub, T.; Eisen, M. S. *Organometallics* **1996**, 15, 3773.
- [34] Straub, T.; Haskel, A.; Neyroud, T. G.; Kapon, M.; Botoshansky, M.; Eisen, M. S. *Organometallics* **2001**, 20, 5017.
- [35] Ren, W.; Zi, G.; Fang, D.-C.; Walter, M. D. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 12669.
- [36] Ren, W.; Zi, G.; Walter, M. D. *Organometallics* **2012**, 31, 672.
- [37] Schelter, E. J.; Morris, D. E.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. *Chem. Commun.* **2007**, 1029.
- [38] Ren, W.; Zi, G.; Fang, D.-C.; Walter, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13183.
- [39] Ren, W.; Deng, X.; Zi, G.; Fang, D.-C. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 9662.
- [40] Ren, W.; Song, H.; Zi, G.; Walter, M. D. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 5965.

(Qin, X.)