

均相钴催化氨硼烷的脱氢及转移氢化反应的研究进展

刘 双^{a,b} 邹亮华^{*,a} 王晓明^{*,b}^(^a江南大学生命科学与健康工程学院 江苏无锡 214122)^(^b中国科学院上海有机化学研究所 金属有机化学国家重点实验室 上海 200032)

摘要 作为理想的化学储氢材料,氨硼烷的高效脱氢和转移氢化的研究已经引起了越来越多的重视.由于丰产金属具有价廉易得和生物兼容性好等优势,丰产金属均相催化氨硼烷的脱氢及相关转化,是该领域的重要发展方向.主要综述了代表性的均相丰产金属钴络合物催化的氨硼烷的脱氢和转移氢化的研究进展.

关键词 氨硼烷;均相催化;钴络合物;脱氢;转移氢化

Advance of Dehydrogenation and Transfer Hydrogenation of Ammonia-Borane Catalyzed by Homogeneous Cobalt Complexes

Liu, Shuang^{a,b} Zou, Lianghua^{*,a} Wang, Xiaoming^{*,b}^(^a School of Life Science and Health Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122)^(^b State Key Laboratory of Organometallic Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

Abstract As an ideal chemical hydrogen storage material, efficient dehydrogenation and transfer hydrogenation of ammonia borane has attracted increasing attention. Due to the advantages of cheap and easy availability and biocompatibility of earth-abundant metals, the development of homogeneous catalytic dehydrogenation and related transformation of ammonia borane with earth-abundant metals is a significant research topic in this field. Herein, the development of dehydrogenation and transfer hydrogenation of ammonia borane catalyzed by homogeneous cobalt complexes is reviewed.

Keywords ammonia borane; homogeneous catalysis; cobalt complex; dehydrogenation; transfer hydrogenation

能源的可持续供给和储存一直是近几十年来全球社会经济发展的重中之重,而氢能作为其核心组成部分之一无疑成为了重要的研究主题^[1].从简单的起始原料或可再生材料产生氢,及其储存和转化一直是该领域研究的重点之一,而拥有高含氢量(质量分数 19.6%)和存储便捷的氨硼烷($\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$, 缩写为 AB)以及相关的取代氨基硼烷在氢能的存储和转化研究领域是极具潜力的^[2].作为理想化学储氢材料的氨硼烷,已经在均相金属催化剂催化的高效脱氢和转移氢化方面展现出重要的研究和应用价值^[3].尤其是丰产金属络合物,由于其廉价易得,生物兼容性好,开展丰产金属催化的氨硼烷脱氢相关的研究引起了越来越多的重视.金属钴具有小原子半径、多重氧化态和自旋态等特点,近十多年来,钴催化的氨硼烷脱氢相关的反应取得了重要的进展,各

种不同类型的钴催化剂先后被开发出来,促进了该类型反应的发展.本文将简要介绍代表性的金属钴络合物催化的氨硼烷的脱氢及转移氢化的研究进展.

1 钴络合物催化氨硼烷的脱氢

自上世纪中叶 Shore 和 Parry 等^[4]合成氨硼烷以来,均相贵金属催化的氨硼烷脱氢已经取得了令人瞩目的发展,如 Fagnou 课题组^[5]报道的一类膦氨配体螯合的 $\text{Ru}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2\text{Cl}_2$ ($\text{R} = \text{'Bu}$ or 'Pr) 催化剂、后续 Williams 课题组^[6]多次报道的双功能 Shvo's 型 Ru 催化剂、Aldridge 课题组^[7]报道的 NHC 配体螯合的 $[\text{Rh}(\text{IMes})_2(\text{H})_2]^+$ 催化剂、Weller 课题组^[8]报道的含 H_2 配位的 $[\text{Ir}(\text{PCy}_3)_2(\text{H})_2(\text{H}_2)]^+$ 催化剂、Kang 课题组^[9]报道的 $[\text{Pd}(\text{allyl})][\text{BF}_4]$ 和 $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$ 等 Pd^{II} 催化剂以

* Corresponding authors. E-mail: zoulianghua@jiangnan.edu.cn; xiaoming@sioc.ac.cn

Received February 21, 2023; revised March 22, 2023; published online March 23, 2023.

Project supported by the Postgraduate Research & Practice Innovation Program of Jiangsu Province (No. SJCX22_1115).

江苏省研究生科研与实践创新计划(No. SJCX22_1115)资助项目.

及 Conejero 课题组^[10]报道的配位不饱和的 Pt^{II} 催化剂等. 但贵金属催化剂高昂的价格和生物兼容性差等问题限制了其发展和应用. 相比之下, 发展具有储量丰富, 价格低廉, 环境和生物兼容性好的丰产金属络合物作为催化剂, 更符合绿色催化和可持续发展战略的目标. 在诸多的丰产金属中, 金属钴所表现出的高催化活性以及优异的体系兼容性使其在氨硼烷脱氢领域内得到了快速的发展. 在此, 我们介绍具有代表性的均相金属钴催化氨硼烷脱氢的例子(图 1).

2013 年, Peters 课题组^[11]报道了双膦硼基配体螯合的钴络合物 $\text{PBP-Co}^{\text{I}}(\text{N}_2)$ (**1**) 的合成, 并且探索了它在氨硼烷脱氢中的活性(Scheme 1). 首先, 在 N_2 氛围下, 四氢呋喃(THF)溶液中, 双膦-氢硼烷配体($\text{P}^{\text{H}}\text{BP}$)与 CoBr_2 、钠汞齐反应得到绿色络合物 **1**. 随后, 化学计量的 **1** 与二甲基氨硼烷(DMAB)反应可生成氢硼烷四氢硼酸钴络合物 **1'**. 实验表明, 络合物 **1** 或者 **1'** 在 N_2 氛围下, C_6D_6 溶剂中, 室温条件下, 以 2 mol% 的催化剂用量可

以催化 DMAB 的脱氢. 同时, ^1H NMR 实验表明当加入过量 NEt_3 时, **1'** 会向 **1** 转化, 最终形成两者的平衡. 实时核磁 ^{11}B NMR 证明, DMAB 最开始脱氢为线性产物($\text{HMe}_2\text{N-BH}_2\text{-Me}_2\text{N-BH}_3$), 在 6 h 内完全转化为四元环状产物($\text{Me}_2\text{N-BH}_2$)₂ [转换频率(TOF) $\approx 8 \text{ h}^{-1}$].

2015 年, Paul 课题组^[12]对 $\text{PBP-Co}(\text{N}_2)$ (**1**) 催化氨硼烷脱氢和转移氢化进行了详细的理论计算, 表明 Co^{III} 二氢化物 $\text{PBP-Co}(\text{H})_2$ (**1-a**) 是关键催化活性物种(Scheme 2). 氨硼烷脱氢的详细机理可解释为 Co^{III} 二氢化物 **1-a** 上的 Co-H 部分与 DMAB 氨基部分的 N-H 相互作用, 同时 DMAB 上的 B-H 部分配位到金属钴中心, 形成一个六元环状中间体 **1-b**, 该六元环状中间体经历一个 H 配体和质子转移过程(即过渡态 **1-c**), 生成氢气配位的 Co 二氢物种 **1-d**, 随后脱去一分子氢气, 重新生成催化活性物种 **1-a**. 此外, 在该反应体系中, 活性中间体 **1-a** 与二甲基氨硼烷发生取代反应, 生成非活性的钴四氢硼酸络合物 **1'**, 从而导致催化效率降低.

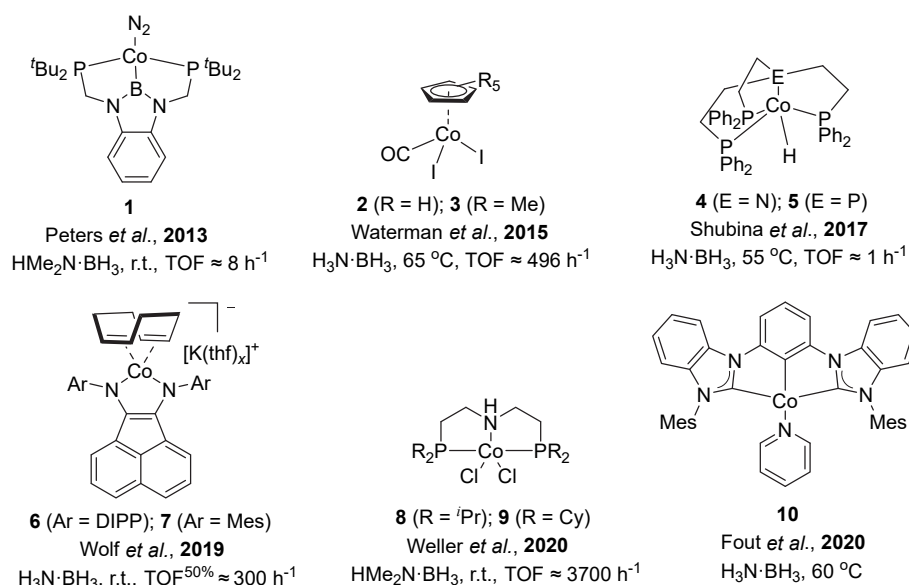
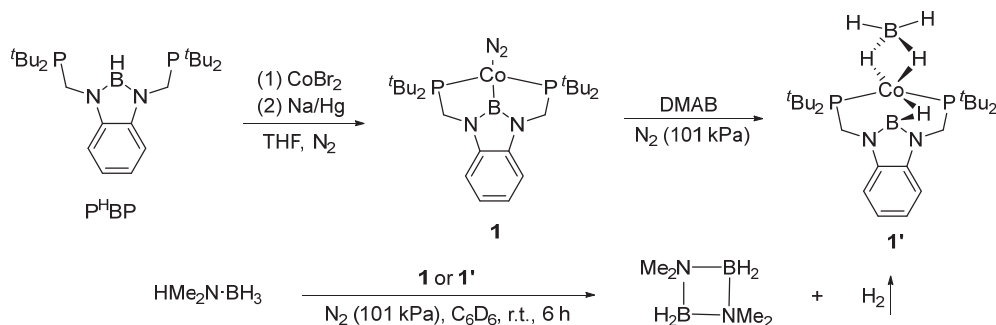


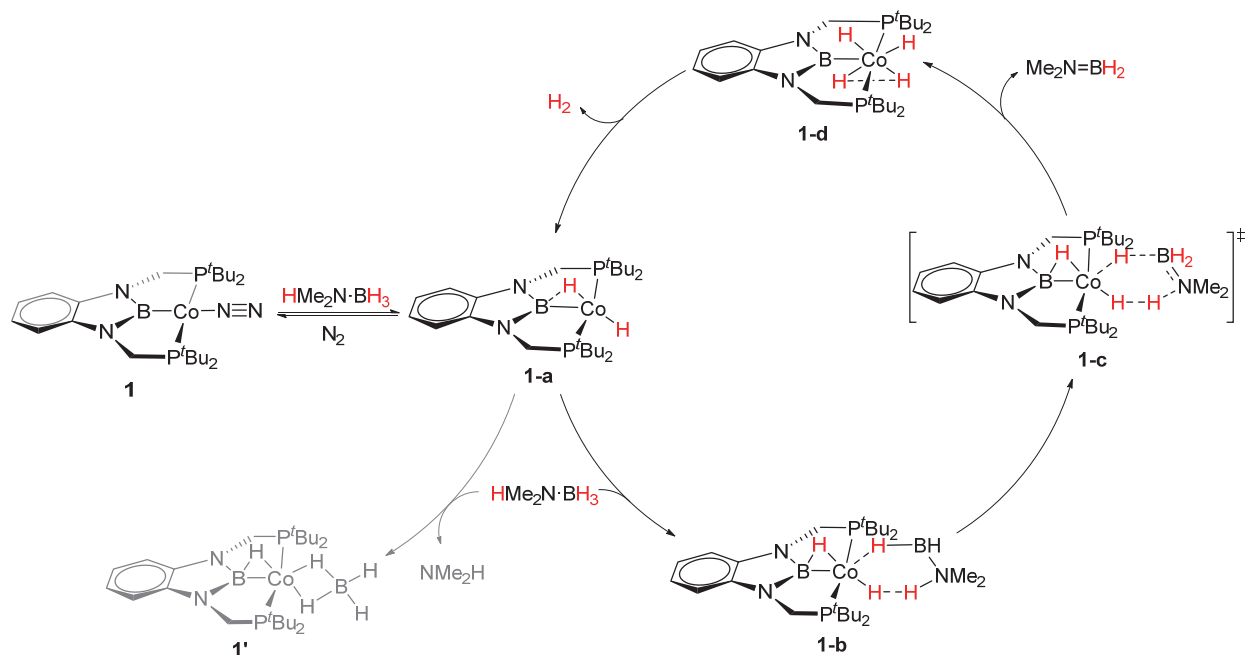
图 1 代表性的氨硼烷脱氢的钴络合物催化剂

Figure 1 Representative homogeneous cobalt catalysts for amine-borane dehydrogenation



图式 1 PBP- $\text{Co}^{\text{I}}(\text{N}_2)$ **1** 和 **1'** 的合成及催化 DMAB 的脱氢

Scheme 1 Synthesis of $\text{PBP-Co}^{\text{I}}(\text{N}_2)$ **1** and **1'** and their application in catalytic DMAB dehydrogenation

图式 2 推测的 PBP-Co(N₂)催化氨硼烷脱氢催化循环Scheme 2 Proposed catalytic cycle for catalytic AB dehydrogenation with PBP-Co(N₂)

2015 年, Waterman 课题组^[13]报道了 $\text{Cp}^{\text{R}^5}\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$ (图 1: 2, $\text{R}=\text{H}$; 3, $\text{R}=\text{Me}$)催化的氨硼烷脱氢反应. 在空气或者 N_2 氛围中, 以 THF 为溶剂, 在 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 他们发现, AB 生成了高达 1.91 equiv. H_2 ($\text{TOF}\approx 496\text{ h}^{-1}$), 并伴随着硼副产物(硼氮烷、硼嗪以及聚硼嗪)的生成. 此外, 敞开条件下的反应比在封闭条件下的反应要快得多, 表明了氢聚集对该催化脱氢过程有一定的抑制作用.

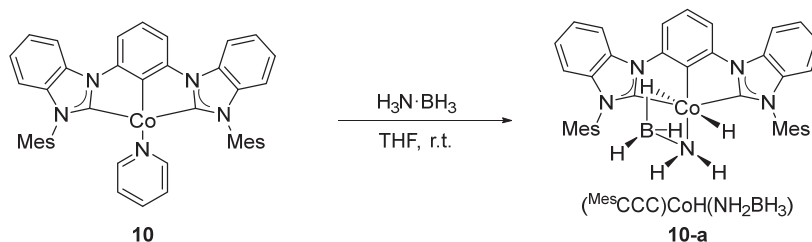
2017 年, Shubina 课题组^[14]报道了一类多齿膦配体螯合的钴氢络合物 $\text{EP}_3\text{-CoH}$ (图 1, $\text{E}=\text{N}$ 或者 P)催化氨硼烷的脱氢反应. 以 THF 为溶剂, 在 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 下, $\text{NP}_3\text{-CoH}$ (4)可催化 AB 释放 2 equiv. H_2 , 同时生成硼嗪副产物, 但 $\text{PP}_3\text{-CoH}$ (5)则催化 AB 释放 1 equiv.的 H_2 , 同时产生不溶性长链聚氨硼烷副产物.

2019 年, Wangelin 和 Wolf 课题组^[15]报道了一类二亚胺钴络合物 $[\text{Ar}^{\text{BIAN}}\text{-Co}(\eta^4\text{-cod})]^- [\text{K}(\text{thf})_x]^+$ (图 1, 当 $\text{Ar}=\text{DIPP}$ 时, $x=1.5$; 当 $\text{Ar}=\text{Mes}$ 时, $x=1$). 其中 $[\text{DIPP}^{\text{BIAN}}\text{-Co}(\text{cod})]^- [\text{K}(\text{thf})_{1.5}]^+$ (6)在 THF 溶剂中, 室温条件下可以催化二甲氨基硼烷、二异丙基氨硼烷、甲基氨硼烷释放近 1 equiv.氢气, 而 AB 释放超 1 equiv. H_2 , 对催化剂 6 催化 AB 的脱氢进行 Hg 毒化和 $\text{P}(\text{OMe})_3$ 毒化实验, 脱氢反应速率基本不受影响, 而使用强的均相毒化剂二苯并[a,e]环辛二烯(dct), 脱氢反应速率显著降低, 这些结果表明催化体系是均相的. 动力学同位素效应表明, N—H 的断裂参与了脱氢过程的决速步. 值得

注意的是, 该类型螯合配体中高活性的 BIAN 配体部分可以容纳两个电子, 以促进金属中心的氧化还原过程.

2020 年, Weller 课题组^[16]报道了一类钳形双膦胺基的钴络合物 $(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH-CoCl}_2$ (图 1: 8, $\text{R}=\text{Pr}$; 9, $\text{R}=\text{Cy}$), 该类催化剂在 1,2-二氟己烷溶剂中, 室温条件下, 以 0.4 mol%催化剂用量可以催化 MeNH_2BH_3 释放 1 equiv. H_2 ($\text{R}=\text{Pr}$ 时, $\text{TOF}\approx 750\text{ h}^{-1}$; $\text{R}=\text{Cy}$ 时, $\text{TOF}\approx 3700\text{ h}^{-1}$), 并生成 $M_n=47600$ ($D=1.5$)的线形聚合物 $(\text{H}_2\text{BNMeH})_n$. 值得注意的是, 当将溶剂换为对氨硼烷溶解性好的 THF 时, 以 0.02 mol%的 $(\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH-CoCl}_2$ 用量, 反应可得到 $M_n=112400$ 的线形聚合物 $(\text{H}_2\text{BNMeH})_n$. 研究还发现催化剂的用量可调控聚合物的聚合程度, 低催化剂用量会生成更高的分子量的聚合物, 而 D 保持不变.

2020 年, Fout 课题组^[17]报道了富电子的单阴离子双(卡宾)芳基螯合配位的钴络合物 $^{\text{Mes}}\text{CCC-Co-Py}$ (图 1, 10). 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$, THF 溶剂中, 该络合物可催化 AB 释放 1.7 equiv.左右的氢气, 并伴随生成可溶(硼嗪和聚硼烯)和不溶(聚氨基硼烷)的硼氮化物. 在室温下, 以 THF 为溶剂, 10 与化学计量的 AB 反应生成钴氢化物-氨基硼烷络合物 $(^{\text{Mes}}\text{CCC})\text{CoH}(\text{NH}_2\text{BH}_3)$ (Scheme 3, 10-a), 该活性物种的分离对于研究氨硼烷的脱氢和转移氢化机理是极具意义的. 同时, 同位素标记和密度泛函理论(DFT)研究表明, $(^{\text{Mes}}\text{CCC})\text{CoH}(\text{NH}_2\text{BH}_3)$ (10-a)是通过 AB 在 10 的 Co 中心对 N—H 活化生成的.



图式 3 络合物 $(^{\text{Mes}}\text{CCC})\text{CoH}(\text{NH}_2\text{BH}_3)$ 的合成
Scheme 3 Synthesis of complex $(^{\text{Mes}}\text{CCC})\text{CoH}(\text{NH}_2\text{BH}_3)$

2 钴催化氢硼烷的转移氢化

自第一例由 Berke 课题组^[18]报道的金属 Re 催化氢硼烷与烯炔的转移氢化之后,在近几十年,过渡金属催化以氢硼烷为氢供体的转移氢化反应得到了快速发展.代表性的例子有 Cazin 课题组^[19]报道的 $\text{Pd}(\text{IPr})-(\text{PCy}_3)$ 催化氢硼烷与烯炔的转移氢化反应、Glorius 课题组^[20]报道的 $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 催化氢硼烷为氢源的苯环的氢化反应、孙伟课题组^[21]报道的三羰基咪唑氨基锰催化氢硼烷与脞的不对称氢化反应,以及 Swarts 课题组^[22]报道的双咪唑吡啶镍催化的氢硼烷与喹啉的双氢化反应等.而金属钴络合物在氢转移反应中^[23]表现出独特的反应活性,以及优良的催化性能,使其在丰产金属催化氢硼烷的转移氢化领域内占有重要的地位.

均相钴催化氢硼烷的转移氢化反应,目前已被证实适用的底物范围,包括含有 $\text{C}=\text{C}$ 双键的烯炔(杂环)、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 叁键的炔烃类非极性底物和含有 $\text{C}=\text{N}$ 双键的亚胺或杂环、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 叁键的腈类以及含有 $\text{C}=\text{O}$ 双键的醛、酮类等极性底物.在其转移氢化的机理方面,初步的研究机理一致认为是由金属钴氢化物作为催化的活性物种,而钴氢化物往往是由氢硼烷的 BH_3 部分上碱性氢原子与金属钴配位生成.在随后的转移氢化过程中,非极性底物与金属氢化物发生配位,随后钴氢插入反应的区域、立体选择性主要受到配体和溶剂效应等的影响,最终经历氢解生成目标产物;在极性底物中,钴氢物种的负氢通常加成到碳多重键的 δ^+ 碳上.在此,以极性和非极性不饱和键对底物进行分类,选取代表性的丰产金属钴络合物催化的氢硼烷的转移氢化反应进行介绍.

2.1 钴催化氢硼烷与不饱和非极性底物的转移氢化

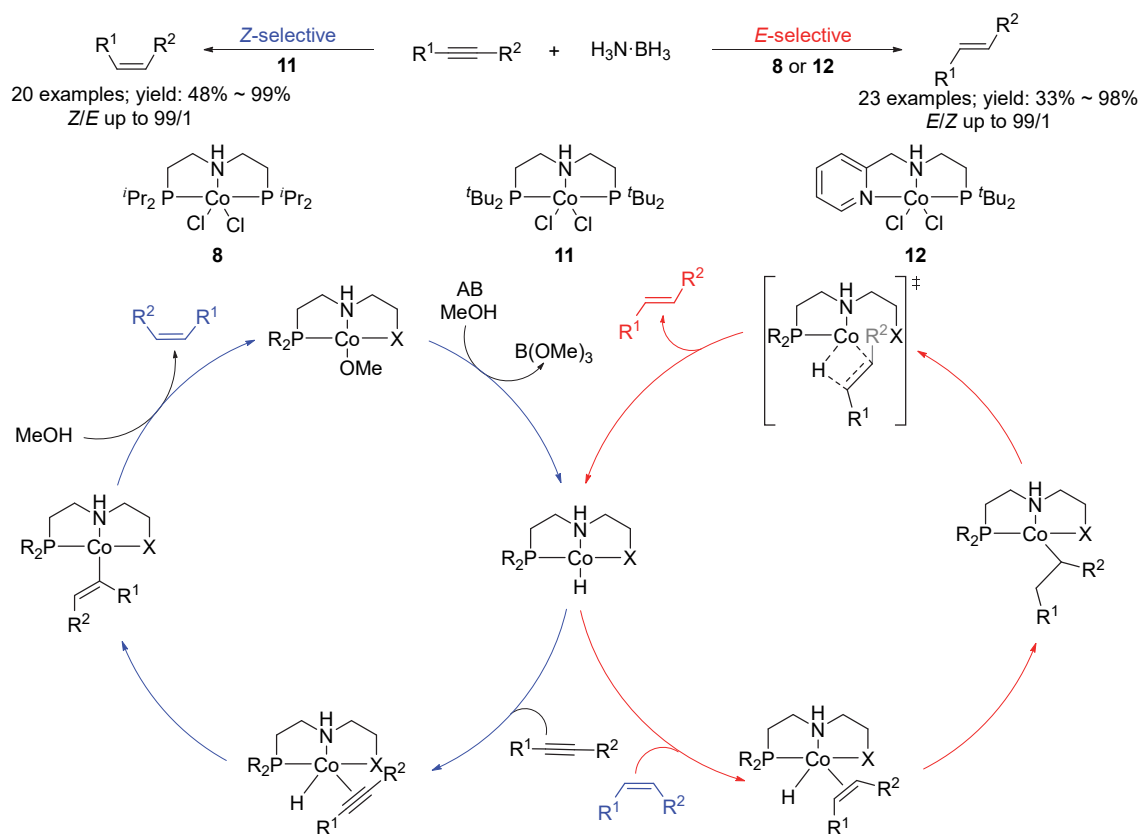
不饱和化合物的催化加氢是有机合成中最具影响力的反应之一^[24].目前,钴催化氢硼烷转移氢化在不饱和非极性底物的反应性和普适性等方面表现优异,通过对配体的调控和溶剂的筛选等,已成功地实现了烯炔氢化、炔烃立体选择性地半氢化以及烯炔底物的立体和区域选择性氢化等反应.

2016 年,刘强和罗书平课题组^[25]共同报道了由不同配体螯合的钴催化剂催化炔烃立体发散性转移半氢

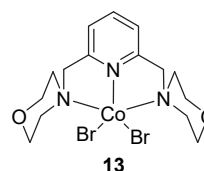
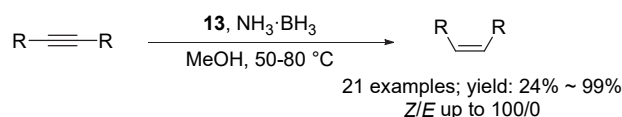
化反应,并提出了可能的反应机理(Scheme 4).以 AB 作为氢源,在甲醇溶剂中,50 °C 条件下,使用 **11** (2 mol%) 催化剂时,炔烃可选择性地生成 Z-烯炔(20 例),而使用 **8** (2 mol%)或者 **12** (1 mol%)时,炔烃可选择性地氢化为 E-烯炔(23 例).此外,催化剂 **12** 催化模板底物二苯乙炔的 E-半氢化的催化剂用量可降至 0.2 mol%.机理研究表明,空间位阻较大的配体有利于炔烃的 Z-半氢化反应的发生.而对于顺式烯炔的异构生成反式烯炔,研究表明,当配位空间位阻适当调小时,金属中心会与顺式烯炔结合,通过钴氢键插入形成一个烷基钴活性中间体,再发生 β -氢消除,从而生成 E-烯炔.这种由配体调控的炔烃选择性转移半氢化反应对于丰产金属催化发展具有重要意义.

2018 年, Balaraman 课题组^[26]报道了二氨基吡啶配体(NNN)的钴钳形配合物(NNN) CoBr_2 (**13**)催化的炔烃与氢硼烷的转移半氢化反应(Scheme 5a).该催化剂 **13** (4 mol%)可以在 50~80 °C 的甲醇溶液中,以氢硼烷为氢源,催化炔烃发生转移半氢化,高立体选择性地生成 Z-烯炔.机理研究表明:在没有 AB 的情况下,二苯乙炔并不会被氢化,这说明了甲醇不是还原剂.以 CD_3OD 为溶剂,二苯乙炔的半氢化反应生成了单氘代二苯乙炔,这一结果表明,甲醇可能参与了烯基钴中间体的质子解.值得注意的是,在标准条件下反应基本没有观察到顺式二苯乙炔异构为反式二苯乙炔.取代芳基炔烃的竞争性实验(F/OMe)表明,富电子炔的反应速度比缺电子炔快,说明富电子炔有利于与中间体 $\text{Co}-\text{H}$ 发生炔插入反应(Schemes 5b~5d).

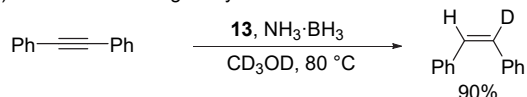
2019 年,王文光课题组^[27]报道了含膦-羟基吡啶配体的金属 Co^{II} 催化剂 **14**.该催化剂 **14** 在 40 °C 条件下 THF 溶液中,以氢硼烷为氢源,可高效催化芳基端炔转化为(E,Z)-1,3-二烯.研究发现该反应过程为一种串联反应模式(Scheme 6).首先,在 40 °C 的 THF 溶液中,**14** 选择性地催化端炔的二聚生成反式共轭烯炔结构.详细的机理为:炔氢与吡啶氧原子形成氢键,随即发生脱质子生成炔基钴中间体 **14-a**.随后, **14-a** 历经吡啶羟基配体的互变异构生成 **14-b**, **14-b** 中的炔基钴发生 1,2-迁移,插入到第二个炔分子的末端碳上生成 **14-c**.最后,质



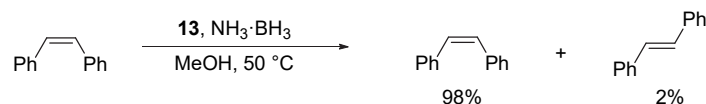
(a) Hydrogenation of alkynes



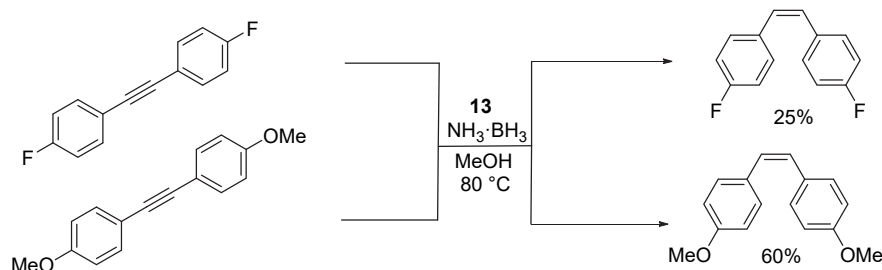
(b) Deuterium-labeling study

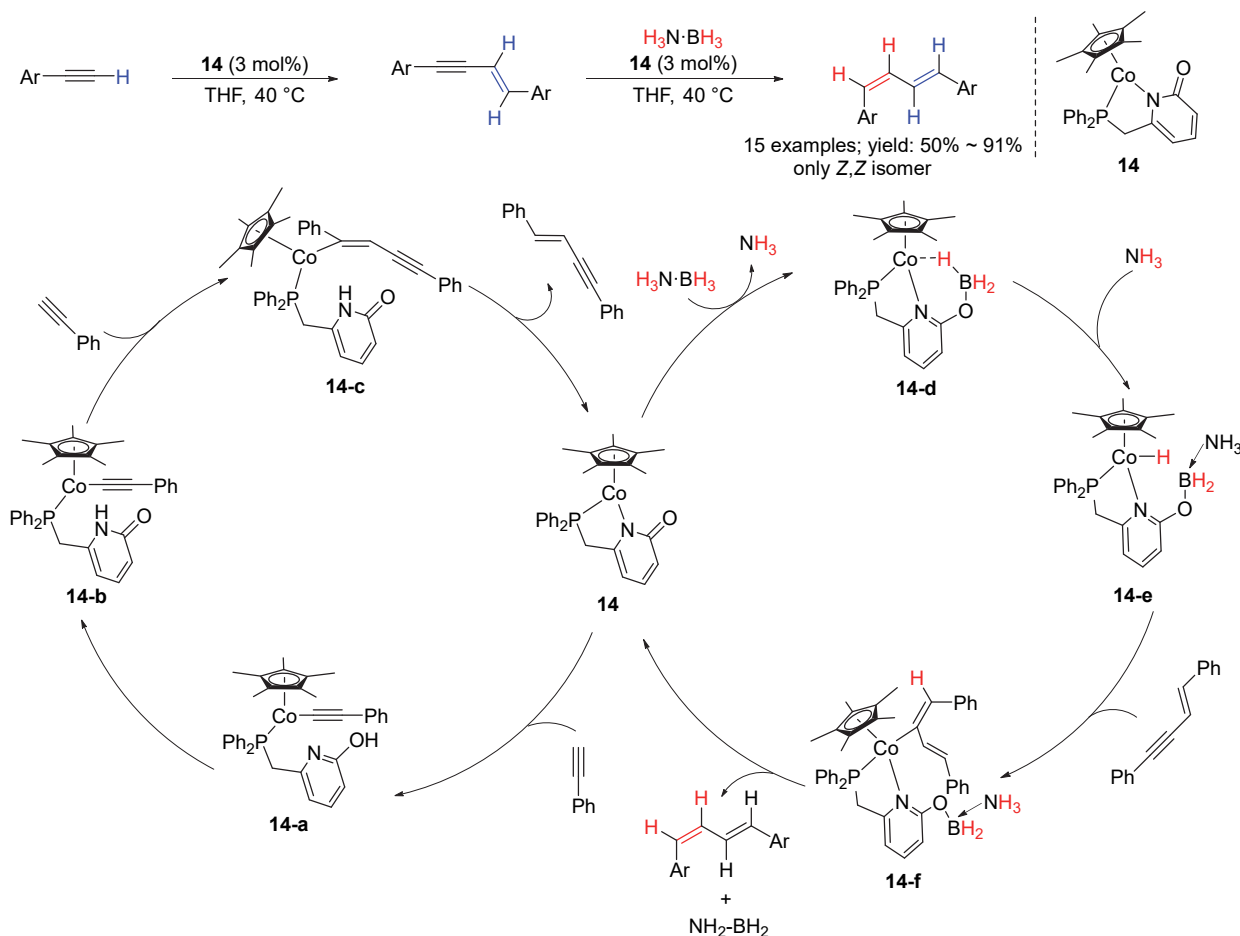


(c) Isomerization experiment



(d) Competition experiment

**图式 5** NNN-Co 催化炔烃的 Z-转移氢化和控制实验**Scheme 5** NNN-Co catalyzed Z-transfer hydrogenation of alkyne and controlled experiment



图式 6 Pyridonate-钴协同催化末端炔串联转化为(E,Z)-1,3-二烯

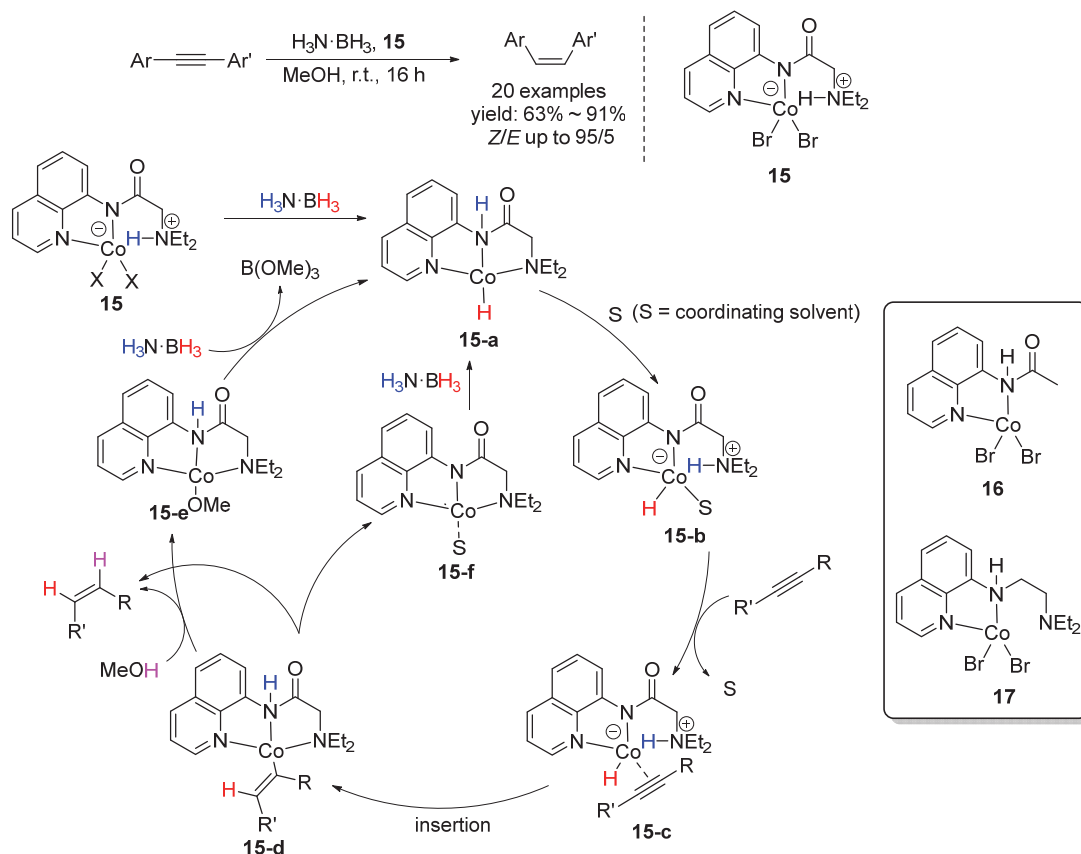
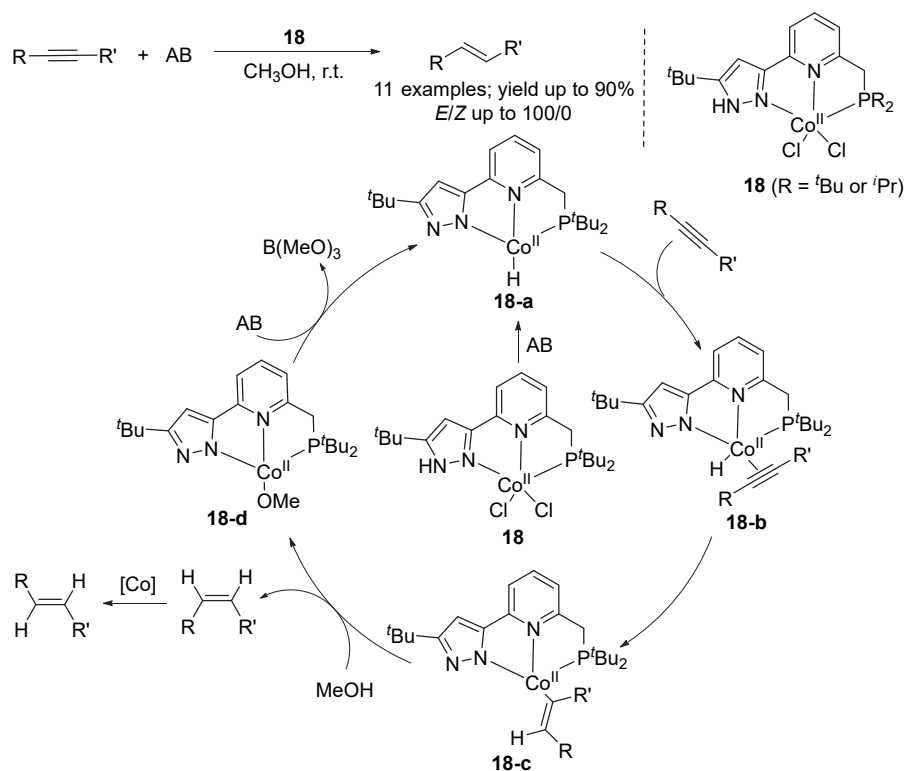
Scheme 6 Sequential transformation of terminal alkynes to (E,Z)-1,3-dienes by a cooperative pyridonate-cobalt catalyst

子从 NH 转移到烯炔阴离子上, 顺式共轭烯炔发生解离完成左侧的循环. 在 AB 存在时, **14** 通过吡啶氧对氨硼烷的硼部分配位, 而硼氢化物中的氢与金属中心配位生成 **14-d**. 而后, 被释放的 NH₃ 分子与 **14-d** 的硼部分配位, 促进 Co—H 中间体 **14-e** 的形成. 随后, **14-e** 的 Co—H 部分与底物的炔基发生迁移插入反应生成 **14-f**. 最后, **14-f** 发生质子解生成(E,Z)-1,3-二烯, 并重新生成活性中间体 **14**. 值得注意的是, 配体中 2-羟基吡啶所具有的互变异构性质, 在该类型的反应中起到了重要的配体协同作用.

2022 年, Punji 课题组^[28]报道了喹啉酰胺配体 [C₉H₆N(NH)C(O)CH₂NEt₂] (QNNN^{C(O)NEt₂})-H 螯合的钴络合物 κ^2 -(QNN)CoX₂(N^{C(O)HNEt₂}) (X=Cl, Br) (**15**). 该络合物可在室温条件下, 甲醇溶液中, 催化炔烃与氨硼烷发生立体选择性 Z-半氢化反应, 并且提出了可能的机理 (Scheme 7): H₃N·BH₃ 首先将络合物 **15** 还原为活性 Co(I) 氢化物 **15-a**. 溶剂配位使其再次发生重排生成非钳形配合物 **15-b**, 随后与炔烃配位形成中间体 **15-c**. 通过 Co—H 插入炔烃形成 **15-d**, 随后烯基钴物种在甲醇条件

下发生质子化生成甲氧基钴中间体 **15-e** 及顺式烯炔. 最后甲氧基钴中间体被 H₃N·BH₃ 活化再生关键钴氢化物中间体 **15-a**. 在非质子溶剂情况下, 中间体 **15-d** 被分子内的 N—H 上质子捕获生成中间体 **15-f** 和顺式烯炔, 而后经历 H₃N·BH₃ 活化再生中间体 **15-a**. 值得注意的是, 用络合物 **16** 替换 **15** 来催化二苯乙炔的反应得到了相近产率的顺式烯炔, 从而排除了悬垂 NEt₂ 对活性中间体的稳定作用, 而用络合物 **17** 替换 **15** 来催化二苯乙炔的反应得到了较低产率的顺式烯炔, 表明(QNNN^{C(O)NEt₂})-H 配体骨架中酰胺的 N—H 的酸性对炔烃的选择性半氢化起着重要的作用.

2022 年, Beweries 课题组^[29]报道了钳形 PNN^H 配体螯合的钴催化剂 PNN^H-Co^{II} (**18**), 且该催化剂可以在室温的条件下催化以甲醇和氨硼烷为氢供体的二芳基炔的高选择性 E-半氢化反应 (Scheme 8). 机理研究表明, 反应是通过 Co(II)物种催化发生的, Co(II)氢化物极可能是关键的中间体. 详细的机理可解释为: 在 MeOH 溶液中, 氨硼烷活化预催化剂 **18** 得到 Co^{II}的氢化物 **18-a**. 炔烃与金属 Co 配位得到 **18-b**, 随后 Co—H 插入炔烃生成乙

图式 7 $\kappa^2\text{-(}^Q\text{NN)CoBr}_2\text{(N}^{\text{C(O)HNEt}_2})$ 催化炔烃的 Z-转移氢化Scheme 7 $\kappa^2\text{-(}^Q\text{NN)CoBr}_2\text{(N}^{\text{C(O)HNEt}_2})$ catalyzed Z-transfer hydrogenation of alkyne图式 8 $\text{PNN}^{\text{H}}\text{-Co}$ 催化炔烃的 E-转移氢化Scheme 8 E-Transfer hydrogenation of alkyne by $\text{PNN}^{\text{H}}\text{-Co}$ catalysis

烯基金属中间体 **18-c**, 再与 MeOH 发生质子解, 释放 Z-烯烃并伴随着甲氧基金属中间体 **18-d** 的产生. 其中 Z-烯烃在催化剂作用下快速异构化为 E-烯烃. **18-d** 与 $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ 反应生成 $\text{B}(\text{OMe})_3$ 并再生具有催化活性的 $\text{Co}^{\text{II}}\text{-H}$ 中间体 (Scheme 8). 此外, 通过对不同配体 PNN^{Me} 和 PNN^{H} 与钴络合的催化剂的反应性对比发现, $\text{PNN}^{\text{H}}\text{-Co}^{\text{II}}$ 中吡啶单元的初始脱质子在氧化还原中性的 $\text{Co}(\text{II})$ 催化转移氢化循环中起着重要作用, 且有助于提高催化剂的稳定性.

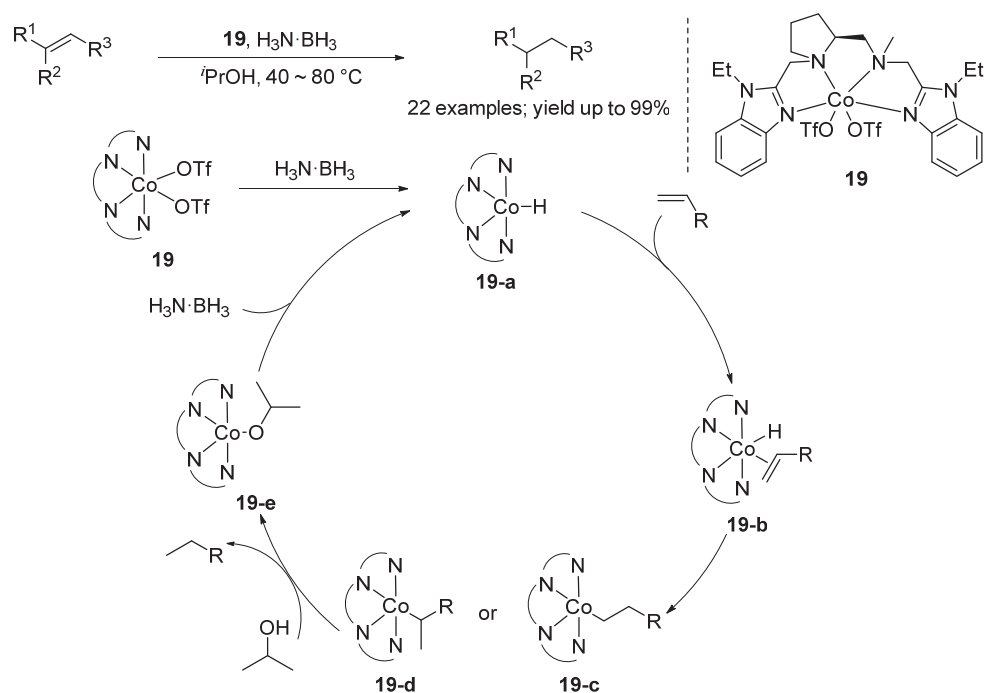
2022 年, 孙伟课题组^[30]报道了四齿氨基苯并咪唑配体(N4)络合的 Co^{II} 配合物(N4)- Co^{II} (**19**), 该催化剂可以在 40~80 °C 下, 异丙醇溶剂中, 以氨硼烷为氢源, 催化烯烃的转移氢化反应 (Scheme 9). 为了进一步了解反应机理, 作者对 4-叔丁基苯乙烯的转移氢化进行了氘代控制实验, 当使用 $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BD}_3$ 时, 在对叔丁基乙苯的 C(1)和 C(2)位置观察到约 30%的氘代率; 在氘代异丙醇溶剂中进行转移氢化时, 产物的 C(1)和 C(2)位置有 45%左右的氘代率; 以 $\text{D}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ 为还原剂时, 则无明显的氘化产物, 表明在异丙醇中氨硼烷中的 N—H 部分基本不参与反应. 此外, 当使用 $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BD}_3$ 在异丙醇- d_8 溶剂中反应时, 在 C(1)和 C(2)位置可以检测到 90%左右的氘代率. 这些结果说明, 转移氢化的氢源主要来自于异丙醇的 O—H 和氨硼烷的 B—H 部分. 详细的机理可解释为: 首先, AB 还原钴络合物 **19** 生成活性钴氢物种 **19-a**, 然后烯烃与金属钴发生配位生成 **19-b**, 随后烯烃插入 Co—H 生成烷基钴中间体 **19-c** 或 **19-d**, 接下来异丙醇与

烷基钴中间体发生质子解生成烷氧基钴中间体 **19-e** 和产物烷烃, 最后, **19-e** 与 AB 反应再生活性钴氢化物 **19-a**.

2.2 钴催化氨硼烷与极性底物的转移氢化

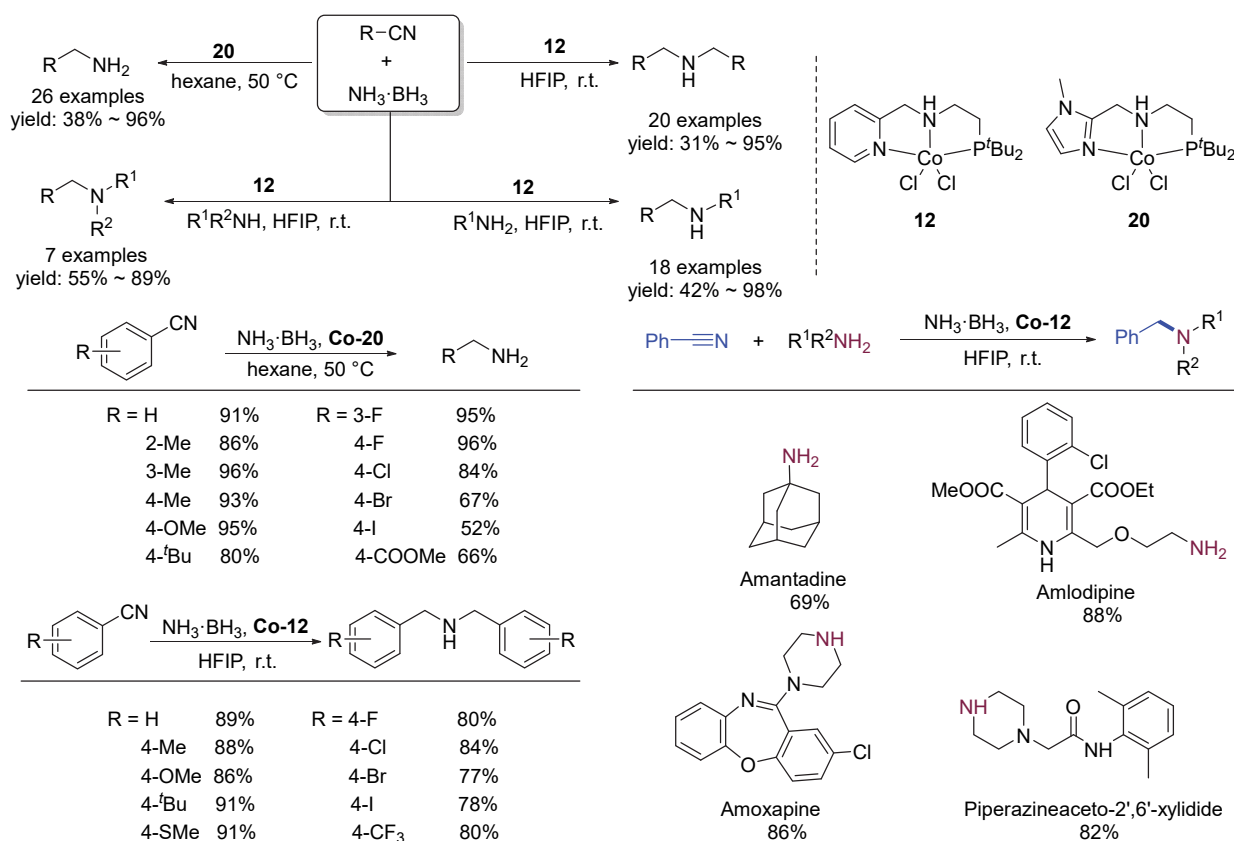
醇、胺类化合物广泛存在于药物分子和天然产物中, 通过不饱和和极性底物的氢化是获得醇和胺的有效途径之一^[31]. 不饱和和极性底物中所含的 N、O 和 S 等杂原子可能与金属催化剂配位, 使催化活性降低甚至失活. 目前, 钴催化氨硼烷的转移氢化, 已实现了醛、酮和亚胺底物的氢化、腈底物的发散性氢化以及杂环类底物喹啉和吡啶的化学和区域选择性氢化.

2016 年, 刘强及其合作者^[32]报道了一类 PNN 配体螯合的钴催化剂(**12** 和 **20**), 以 AB 为氢源, 在温和的条件下实现腈合成伯胺、仲胺和叔胺的产物发散的转移氢化反应 (Scheme 10), 并合成了超 70 例具有高度化学选择性的胺产物. 其中 **20** (1 mol%)能够以 1.6 equiv.的 AB 为氢源, 在 50 °C 条件下, 正己烷溶剂中, 选择性地催化腈类生成伯胺. **12** (0.5 mol%)能够在室温条件下, 六氟异丙醇(HFIP)溶剂中, 催化腈类与 AB 反应生成仲胺 (仅有少量伯胺副产物). 通过胺底物与氰基还原生成的亚胺中间体的快速缩合, 以及后续的还原, 可以合成非对称胺. 基于此, 作者实现了 **12** 催化的腈类与伯胺的还原胺化合成了一系列的芳香族和脂肪族伯胺. 此外, 以仲胺为底物时, 部分叔胺产物也能够很好地得到. 值得注意的是仲胺的亲核性较伯胺弱, 因此这类非对称胺的



图式 9 (N4)-Co 催化烯烃的转移氢化

Scheme 9 Transfer hydrogenation of alkene by (N4)-Co catalysis



图式 10 PNN-Co 催化腈的化学发散性转移氢化反应

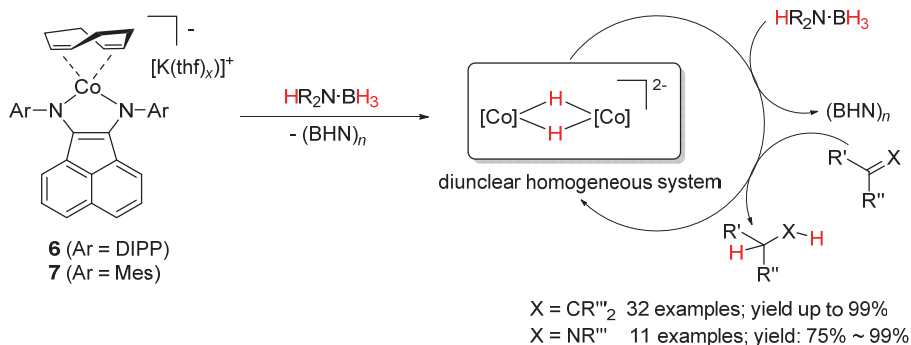
Scheme 10 PNN-Co catalyzed chemo-divergent transfer hydrogenation of nitriles

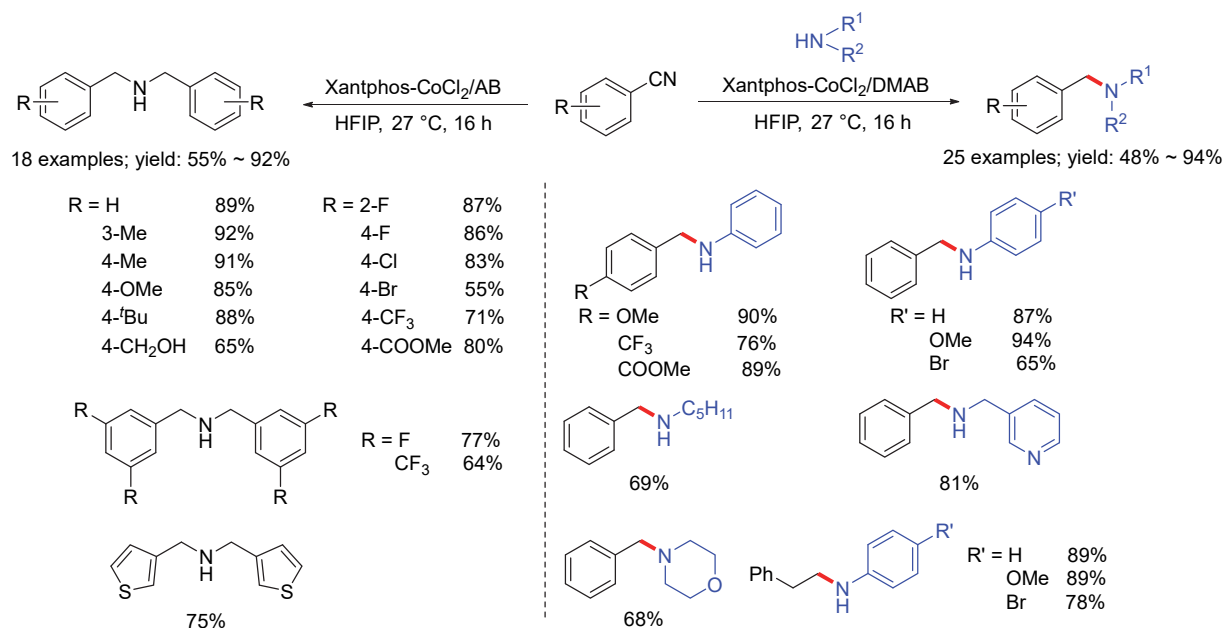
合成是较为困难的。

如前所述, 2019 年 Wangelin 和 Wolf 课题组^[15]报道了阴离子 α -二亚胺钴络合物(**6**, Ar=DIPP; **7**, Ar=Mes) 催化剂. 催化剂 **6** 可在以 AB 作为氢源, 在 5 mol% 的催化剂用量下, 催化各类烯烃、亚胺和 *N*-杂芳烃的转移氢化反应; 而催化剂 **7** (3 mol%) 则能够在 AB/H₂ (20 MPa) 体系下实现更具挑战性的大位阻烯烃的氢化反应. 反应级数的动力学研究表明, 氨硼烷的脱氢对催化剂 **6** 是二级的, 并由此提出可能的活性中间体是双核钴氢物种

(Scheme 11), 而该双核钴氢物种可能也是催化剂 **6** 催化氨硼烷体系下的烯烃转移氢化的活性物种。

2019 年, Punji 课题组^[33]报道了以氨硼烷作为氢源, 使用商品化的 Xantphos 配体与钴络合的(Xantphos)-CoCl₂ 催化腈选择性加氢的反应, 合成了 43 例具有不同官能团的对称仲胺和非对称叔胺底物(Scheme 12). 其中(Xantphos)CoCl₂/AB 组合可使腈选择性还原为对称的仲胺; 而使用(Xantphos)CoCl₂/DMAB, 腈类底物与外加的胺一起可生成非对称的仲胺和叔胺。

图式 11 [ArBIAN-Co(η⁴-cod)]⁻[K(thf)_x]⁺催化氨硼烷转移氢化Scheme 11 [ArBIAN-Co(η⁴-cod)]⁻[K(thf)_x]⁺ catalyzed transfer hydrogenation of ammonia borane



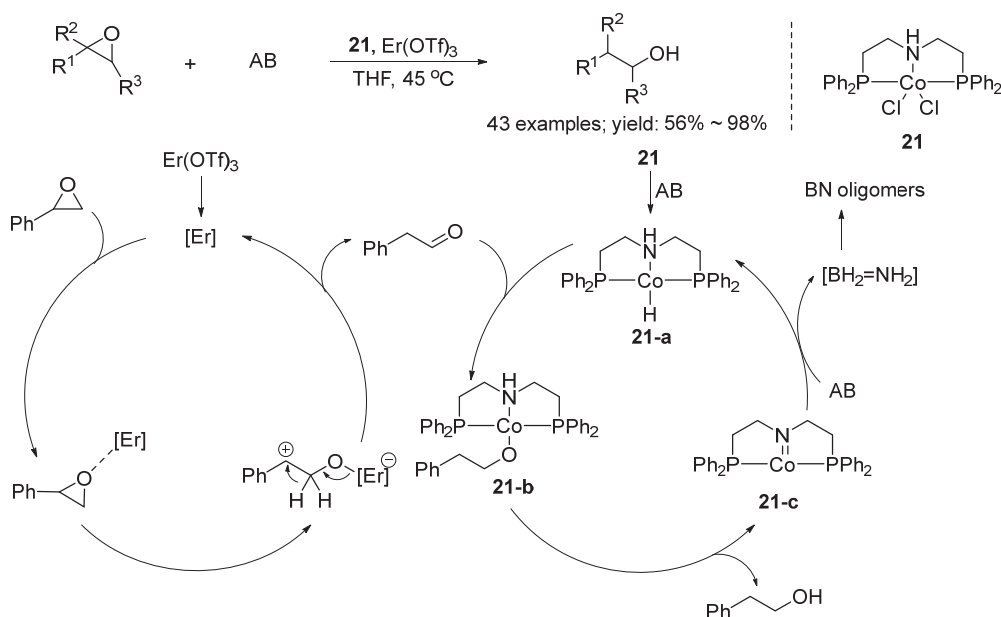
图式 12 Xantphos-Co 催化腈生成仲胺和叔胺

Scheme 12 Xantphos-Co catalyzed reductions of nitriles to secondary and tertiary amines

2020 年 Werner 课题组^[34]报道了钳形 PNP 钴催化剂 (**21**)催化的三元环氧化物, 高效开环生成一系列反马氏醇的转移氢化反应(Scheme 13). 在 45 °C 或者 55 °C 下, 在含氢硼烷的 THF 溶剂中, Lewis 酸 Er(OTf)₃ 催化环氧化物异构化为羰基中间体. 该异构化是通过形成稳定的碳正离子进行的, 然后历经[1,2]-氢迁移, 生成相应的羰基中间体. 随后催化剂 **21** 催化羰基中间体与氢硼烷发生转移氢化. 机理探究表明, 在没有 Lewis 酸 Er(OTf)₃ 的情况下, 直接从羰基化合物出发, 醇的产率

降低了近 20%, 且有硼酸酯的副产物生成, 这证明 Er(OTf)₃ 不仅具有催化环氧化物异构化的作用, 还可能促进了氢供体 AB 的脱氢和氢转移过程, 从而提高了转移氢化的效率. **21** 被 AB 还原为钴氢化物 **21-a**, 随后 **21-a** 与羰基发生配位、插入生成 Co 烷氧化物 **21-b**. **21-b** 上胺基的氢质子对金属烷氧基进行质子解生成相应的醇与中间体 **21-c**, 最后 **21-c** 被氢硼烷还原形成氮硼副产物, 再生活性物种 **21-a** (Scheme 13).

喹啉化合物的氢化还原被认为是合成 1,2-二氢喹啉



图式 13 铒催化的区域选择性异构化-钴催化转移氢化

Scheme 13 Erbium-catalyzed regioselective isomerization-cobalt-catalyzed transfer hydrogenation

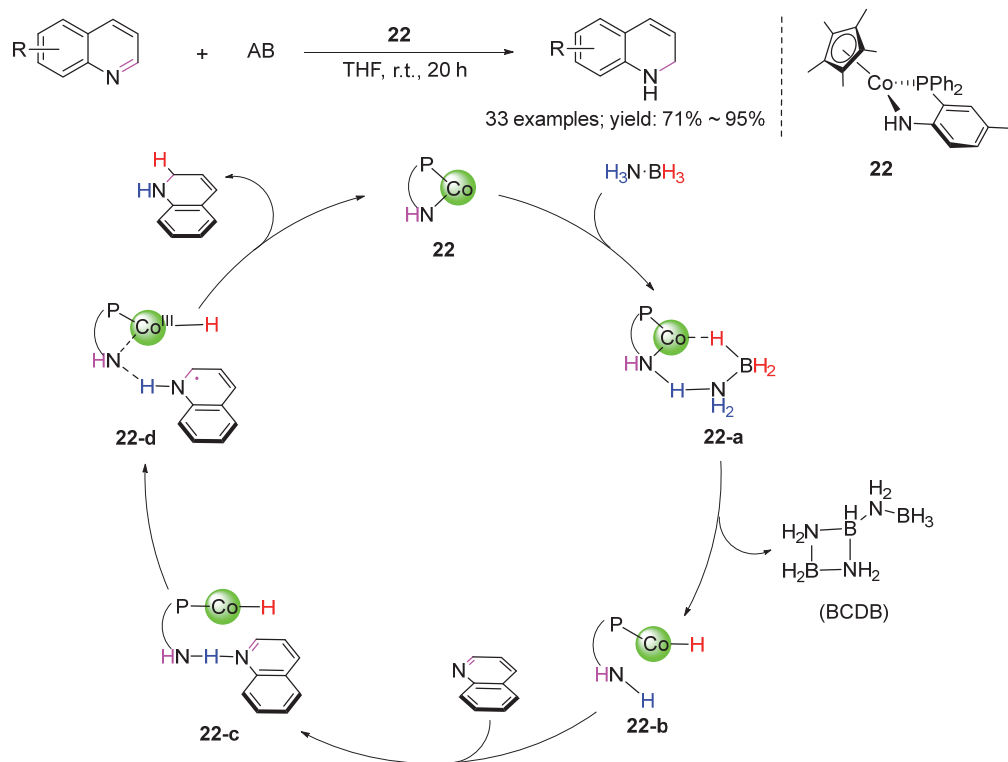
的高效和直接的方式之一. 然而该反应面临着化学和区域选择性的难题, 反应往往生成过度还原的四氢喹啉. 2020 年, 王文光课题组^[35]报道了基于茂环配体的多齿膦胺钴配合物(**22**), 及其在喹啉选择性还原中的催化表现. 该催化剂 **22** 在室温条件下, THF 溶剂中催化喹啉与 AB 反应, 可控地生成 1,2-二氢喹啉(Scheme 14). 他们通过实验和理论计算提出相应的反应机理. 首先, **22** 的胺基与 $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ 的 NH_3 相互作用形成氢键 $\text{NH}\cdots\text{H}-\text{NH}_2$, 而 $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ 中的 BH_3 上的氢作用于 **22** 的金属 Co 部分, 生成关键中间体 **22-a**. 随后, 通过配体上的胺基与金属钴的协同作用活化 AB, 释放 B—N 副产物的同时生成钴(II)-氢物种 **22-b**. 而 **22-b** 的 N—H 部分通过氢键的形式与喹啉上的 N 相互作用, 形成了中间体 **22-c**. 根据理论计算推测, 质子从氨基转移到喹啉的氮上, 并伴随电子从 Co^{II} 转移到喹啉上, 形成 N-氢化喹啉自由基 **22-d**, 继而 Co—H 上的 H 原子转移到 **22-d** 上, 得到了 1,2-二氢喹啉和再生催化活性中间体 **22**. 值得注意的是, 配体中的胺基和金属 Co 协同参与了 AB 的活化和氢转移过程, 并选择性地进行了 $\text{C}=\text{N}$ 的还原.

2022 年, 王文光课题组^[36]进一步报道了具有钴-胺协同效应的催化剂 **23** 催化吡啶环的去芳构化反应(Scheme 15). $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ 在该反应中不仅起到了氢源的作用, 其中的 BH_3 还能够与吡啶上的氮原子配位, 从而活

化吡啶环. 在室温下, THF 溶剂中, 该催化剂能够高化学选择性和区域选择性地催化烟酸酯、烟酰胺及其衍生物加氢, 生成相应的 1,4-二氢吡啶化合物. 机理研究表明, 该反应涉及质子转移, 以及 AB 中 BH_3 部分的氢转移到金属上, 形成中间体 **23-a**, 随后脱去 BN 化合物产生钴-氢物种 **23-b**. 烟酸酯中羰基与 **23-b** 中的氨基位点之间的氢键的引导(即过渡态 **23-c**), 促进了钴氢物种中的氢转移到吡啶对位 C(3)上, 生成 **23-d**, 最后去芳构化的环上 N 与配体上氨基的氢发生氢键作用(即过渡态 **23-e**), 夺取氨基上的质子, 生成去芳构化产物, 并完成循环(Scheme 15). 同时, 研究也指出 BH_3 对吡啶氮的配位活化对后续转移加氢至关重要, 且模板反应中 AB 的氘代同位素效应表明, B—H 键和 N—H 键的断裂可能都参与了氢化反应的决速步. 同样地, 配体中的氨基与金属钴的协同效应对活化氢硼烷和氢转移具有重要的作用.

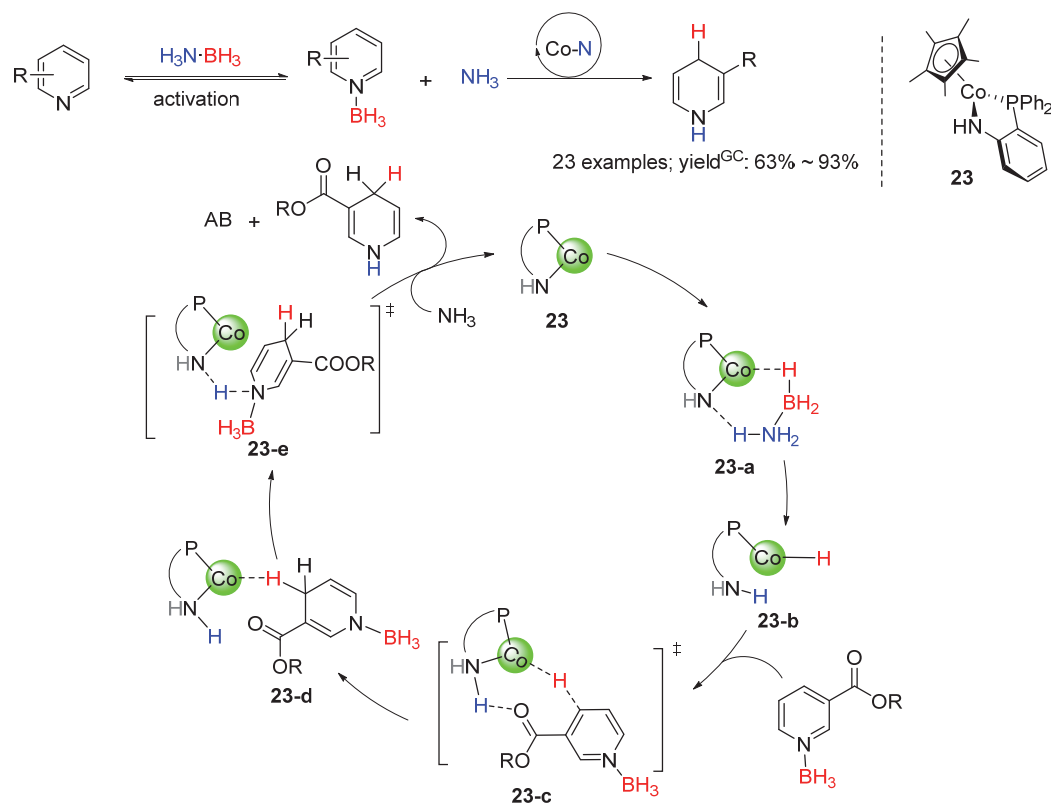
3 前景及展望

综上所述, 丰产金属钴络合物催化的氨基硼烷的脱氢和转移氢化研究, 已经取得了重要的进展, 多种类型的金属钴络合物被开发出来, 并且表现出较好的催化活性, 一定程度上说明了金属钴以及其他丰产金属络合物催化氨基硼烷脱氢的巨大潜力. 然而, 该领域依旧存



图式 14 钴-胺协同催化喹啉可控的部分转移氢化

Scheme 14 Controlled partial transfer hydrogenation of quinolines by cobalt-amido cooperative catalysis



图式 15 钴-胺协同催化吡啶的选择性去芳构化生成 N—H 1,4-二氢吡啶

Scheme 15 Selective dearomatization of pyridines to N—H 1,4-dihydropyridines by cobalt-amido cooperative catalysis

在一些不足和挑战, 比如催化剂用量通常较高, 配体和络合物的合成较为复杂, 转移氢化的底物普适性有待进一步提高等。在今后的研究工作中, 更为高效、高选择性和廉价易于制备的金属钴催化剂的开发, 是均相金属催化的氨基硼烷脱氢领域的重要发展方向之一。

References

- [1] (a) Filippov, S. P.; Yaroslavl'tsev, A. B. *Russ. Chem. Rev.* **2021**, *90*, 627.
(b) Wang, D.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621.
(c) He, Y.; Wang, D. *Chem* **2018**, *4*, 405.
(d) Midilli, A.; Ay, M.; Dincer, I.; Rosen, M. A. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2005**, *9*, 255.
- [2] (a) Staubitz, A.; Robertson, A. P. M.; Manners, I. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4079.
(b) Staubitz, A.; Robertson, A. P. M.; Sloan, M. E.; Manners, I. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4023.
(c) Stephens, F. H.; Pons, V.; Tom Baker, R. *Dalton Trans.* **2007**, 2613.
(d) Zou, S.-S.; Tao, Z.-L.; Chen, J. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 2117 (in Chinese).
(邹少爽, 陶占良, 陈军, 化学学报, **2011**, *69*, 2117.)
(e) Ganguly, G.; Malakar, T.; Paul, A. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1386.
(f) Bhattacharjee, I.; Sultana, M.; Bhunya, S.; Paul, A. *Chem. Commun.* **2022**, 58, 1672.
- [3] (a) Bhunya, S.; Malakar, T.; Ganguly, G.; Paul, A. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7907.
(b) Faverio, C.; Boselli, M. F.; Medici, F.; Benaglia, M. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 7789.
- (c) Lau, S.; Gasperini, D.; Webster, R. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 14272.
- (d) Rossin, A.; Peruzzini, M. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8848.
- (e) Yang, X.; Xie, Z.; He, J.; Yu, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 603 (in Chinese).
(阳香华, 谢珍茗, 何军, 余林, 有机化学, **2015**, *35*, 603.)
- (f) Alig, L.; Fritz, M.; Schneider, S. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2681.
- (g) Sharma, D. M.; Punji, B. *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 690.
- (h) Liu, X.; Zhang, W.; Wang, Y.; Zhang, Z.-X.; Jiao, L.; Liu, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6873.
- (i) Zhang, S.; Bedi, D.; Cheng, L.; Unruh, D. K.; Li, G.; Findlater, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 8910.
- (j) Stevens, M. A.; Colebatch, A. L. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 1881.
- [4] Shore, S. G.; Parry, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6084.
- [5] Blaquiére, N.; Diallo-Garcia, S.; Gorelsky, S. I.; Black, D. A.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14034.
- [6] (a) Conley, B. L.; Williams, T. J. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4815.
(b) Lu, Z.; Conley, B. L.; Williams, T. J. *Organometallics* **2012**, *31*, 6705.
(c) Zhang, X.; Lu, Z.; Foellmer, L. K.; Williams, T. J. *Organometallics* **2015**, *34*, 3732.
(d) Zhang, X.; Kam, L.; Trerise, R.; Williams, T. J. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 86.
- [7] (a) Tang, C. Y.; Thompson, A. L.; Aldridge, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10578.
(b) Tang, C. Y.; Thompson, A. L.; Aldridge, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 921.
(c) Tang, C. Y.; Phillips, N.; Bates, J. I.; Thompson, A. L.; Gutmann, M. J.; Aldridge, S. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8096.
- [8] (a) Johnson, H. C.; Robertson, A. P.; Chaplin, A. B.; Sewell, L. J.; Thompson, A. L.; Haddow, M. F.; Manners, I.; Weller, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11076.
(b) Stevens, C. J.; Dallanegra, R.; Chaplin, A. B.; Weller, A. S.;

- Macgregor, S. A.; Ward, B.; McKay, D.; Alcaraz, G.; Sabo-Etienne, S. *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 3011.
- (c) Kumar, A.; Johnson, H. C.; Hooper, T. N.; Weller, A. S.; Algarra, A. G.; Macgregor, S. A. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2546.
- [9] Kim, S.-K.; Han, W.-S.; Kim, T.-J.; Kim, T.-Y.; Nam, S. W.; Mitoraj, M.; Piekoś, Ł.; Michalak, A.; Hwang, S.-J.; Kang, S. O. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9954.
- [10] Rosello-Merino, M.; Lopez-Serrano, J.; Conejero, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10910.
- [11] Lin, T.-P.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15310.
- [12] Ganguly, G.; Malakar, T.; Paul, A. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2754.
- [13] Pagano, J. K.; Stelmach, J. P.; Waterman, R. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12074.
- [14] Todisco, S.; Luconi, L.; Giambastiani, G.; Rossin, A.; Peruzzini, M.; Golub, I. E.; Filippov, O. A.; Belkova, N. V.; Shubina, E. S. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4296.
- [15] Maier, T. M.; Sandl, S.; Shenderovich, I. G.; Jacobi von Wangelin, A.; Weigand, J. J.; Wolf, R. *Chem.-Eur. J.* **2019**, *25*, 238.
- [16] Boyd, T. M.; Andrea, K. A.; Baston, K.; Johnson, A.; Ryan, D. E.; Weller, A. S. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 482.
- [17] Nugent, J. W.; Garcia-Melchor, M.; Fout, A. R. *Organometallics* **2020**, *39*, 2917.
- [18] Jiang, Y.; Blacque, O.; Fox, T.; Frech, C. M.; Berke, H. *Organometallics* **2009**, *28*, 5493.
- [19] Hartmann, C. E.; Jurcik, V.; Songis, O.; Cazin, C. S. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1005.
- [20] Gelis, C.; Heusler, A.; Nairoukh, Z.; Glorius, F. *Chem.-Eur. J.* **2020**, *26*, 14090.
- [21] Wang, L.; Lin, J.; Xia, C.; Sun, W. *J. Catal.* **2022**, *413*, 487.
- [22] Vermaak, V.; Vosloo, H. C. M.; Swarts, A. J. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 5788.
- [23] (a) Ai, W.; Zhong, R.; Liu, X.; Liu, Q. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2876.
(b) Wang, M.; Shi, Z. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 7348.
(c) Raya, B.; Jing, S.; RajanBabu, T. V. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2275.
(d) Du, X.; Xiao, Y.; Huang, J. M.; Zhang, Y.; Duan, Y. N.; Wang, H.; Shi, C.; Chen, G. Q.; Zhang, X. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3239.
(e) Wang, D.; Lai, Y.; Wang, P.; Leng, X.; Xiao, J.; Deng, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 12847.
(f) Chen, K.; Zhu, H.; Li, Y.; Peng, Q.; Guo, Y.; Wang, X. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 13696.
- [24] (a) Wang, D. S.; Chen, Q. A.; Lu, S. M.; Zhou, Y. G. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2557.
(b) Oger, C.; Balas, L.; Durand, T.; Galano, J. M. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1313.
(c) Chinchilla, R.; Najera, C. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1783.
(d) Meemken, F.; Baiker, A. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 11522.
(e) Tokmic, K.; Fout, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13700.
(f) Gorgas, N.; Brunig, J.; Stoger, B.; Vanicek, S.; Tilset, M.; Veiros, L. F.; Kirchner, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17452.
(g) Kim, A. N.; Stoltz, B. M. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 13834.
- [25] Fu, S.; Chen, N.-Y.; Liu, X.; Shao, Z.; Luo, S.-P.; Liu, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8588.
- [26] Landge, V. G.; Pitchaimani, J.; Midya, S. P.; Subaramanian, M.; Madhu, V.; Balaraman, E. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 428.
- [27] Zhuang, X.; Chen, J.-Y.; Yang, Z.; Jia, M.; Wu, C.; Liao, R.-Z.; Tung, C.-H.; Wang, W. *Organometallics* **2019**, *38*, 3752.
- [28] Sharma, D. M.; Gouda, C.; Gonnade, R. G.; Punji, B. *Catal. Sci. Technol.* **2022**, *12*, 1843.
- [29] Decker, D.; Wei, Z.; Rabeah, J.; Drexler, H.-J.; Brückner, A.; Jiao, H.; Beweries, T. *Inorg. Chem. Front.* **2022**, *9*, 761.
- [30] Tian, J.; Xu, D.; Sun, W. *Adv. Synth. Catal.* **2022**, *364*, 3874.
- [31] (a) Mukherjee, S.; Yang, J. W.; Hoffmann, S.; List, B. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5471.
(b) Sridharan, V.; Suryavanshi, P. A.; Menendez, J. C. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7157.
(c) Malacea, R.; Poli, R.; Manoury, E. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 729.
(d) Korstanje, T. J.; Ivar van der Vlugt, J.; Elsevier, C. J.; de Bruin, B. *Science* **2015**, *350*, 298.
(e) Duan, Y. N.; Du, X.; Cui, Z.; Zeng, Y.; Liu, Y.; Yang, T.; Wen, J.; Zhang, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 20424.
(f) Gao, C.; Xuan, Q.; Song, Q. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 2504.
- [32] Shao, Z.; Fu, S.; Wei, M.; Zhou, S.; Liu, Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 14653.
- [33] Sharma, D. M.; Punji, B. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 3930.
- [34] Liu, X.; Longwitz, L.; Spiegelberg, B.; Tönjes, J.; Beweries, T.; Werner, T. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 13659.
- [35] Pang, M.; Chen, J.-Y.; Zhang, S.; Liao, R.-Z.; Tung, C.-H.; Wang, W. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1249.
- [36] Pang, M.; Shi, L.-L.; Xie, Y.; Geng, T.; Liu, L.; Liao, R.-Z.; Tung, C.-H.; Wang, W. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 5013.

(Lu, Y.)