
国际首次！氮气与烯烃直接合成烷基胺

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/27810.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

国际首次！氮气与烯烃直接合成烷基胺。

利用氮气与烯烃两种基础原料直接合成烷基胺，一直是化学领域中的难题之一。

近日，安徽大学教授罗根与日本理化学研究所研究员Takanori Shima、教授侯召民合作，在温和条件下，利用三核钛氢化物首次实现了烯烃与氮气的直接合成，制备出烷基胺。6月17日，相关研究成果发表于《自然》。

《自然》审稿专家评价此次成果，这是一个令人着迷的化学过程，结果非常新颖且重要，为使用氮气作为氮底物进行简单烯烃的直接氢氨化提供了一些鼓舞人心的结果。并且，计算研究与实验现象高度一致，为深入理解机制提供了详尽的细节。

氮气和烯烃直接反应

氮气是大气的主要成分，约占大气成分的78%，是最廉价、丰富的氮源。但由于氮气的化学惰性，以氮气为原料合成含氮有机物极其困难。

目前，工业上氮气资源的开发，采用的仍是100多年前的哈伯制氨法。即先将氮气与氢气反应，形成氨气，再以氨气为氮源，合成含氮有机物。罗根介绍，这一方法需要在高温、高压等苛刻条件下进行，是典型的高能耗过程。

因此，发展温和条件下直接以氮气为氮源，合成含氮有机物的方法至关重要，将有望实现含氮有机物的绿色、可持续的合成工艺。

烷基胺是一类重要的含氮有机物，广泛应用于医药、农药、材料等领域。通常情况下，烷基胺由氨及其衍生物与极性碳试剂反应制备而成。而氨气源自氮气，极性碳试剂又多从烯烃中反应获得。那么，能否直接利用氮气与烯烃这两种简单的原料进行反应，合成烷基胺？

罗根说，理论上，这个反应是有望实现的，并且意义巨大。然而，该反应极具挑战，至今尚未被实现。

此次工作中，研究人员在氮气活化与氮-碳键构筑方面取得新突破，首次实现了氮气与烯烃的直接合成烷基胺。

调整顺序是关键

利用氮气，首先是要活化它。

氮气是由两个氮原子组成的，氮原子间通过三个化学键连接，稳定性非常强。活化就是弱化原子间化学键的强度，将三个键变成两个键，两个键变成一个键，最终化学键断裂，使得两个氮原子完全分开，这样氮就可以被利用起来。罗根解释道，化学反应的过程其实就是一个个原子间化学键的断键、成键的重组过程。

过渡金属促进氮气的活化，是实现由氮气直接合成含氮有机物最具潜力的方案之一。

2013年，罗根还在大连理工大学攻读硕士学位时，便参与侯召民团队的研究工作，首次实现了利用三核钛氢化物促进氮气裂解及氮-氢键的形成。相关研究成果当时发表在《科学》上。

随后，侯召民团队一直在推进氮气的活化与后续的转化利用，但是在氮气与烯烃的直接反应方面，一直未达到理想的效果。

在最近的工作中，他们调整了两者的反应顺序，即先活化烯烃，再活化氮气，从而实现了碳-氮键的形成，在温和的条件下成功制备出了烷基胺。

传统的氮气官能团化模式都是先活化氮气，再转化成含氮有机物。罗根介绍，此次工作中，他们发展出了一种氮气官能团化双活化新模式，即官能团化试剂（比如烯烃）先被活化，氮气再被活化，显著区别于传统氮气官能团化模式。

同时，该工作也展示了三核氢化物同样可以作为氮气与烯烃等简单碳氢化合物反应的优秀媒介。

侯召民表示，这一工作将激励广大科研工作者进一步探索在多核氢化物框架中氮气与各种碳氢化合物的氢胺化反应，并设计开发利用氮气和简单碳氢化合物作为起始材料的催化合成胺类化合物的理想工艺。

知其然，知其所以然

在化学反应过程中，相同的反应原料在不同的反应条件下会生成不同的产物，同时可能也会有不同程度的副产物生成。对于特定反应而言，某种产物的具体生成机制是怎么样的？经历了哪些中间过程？反应过程中又是如何控制产物选择性的？这些问题都很难或者无法通过实验手段来解决。

化学反应的具体过程就像一只‘黑匣子’，使得如何设计和发展下一步实验具有一定盲目性。罗根说，做科研要知其然，更要知其所以然。

此次研究中，他的主要任务就是通过计算化学手段从分子水平上详细阐明其中的反应机理，解释实验中复杂多变的实验现象，验证或预测物种的结构和反应性能等，从而加速科研过程和完善科研成果。

罗根强调，计算化学是一门独立的科学，并不单纯只是一个手段。每个化学反应体系都有自己的特点，需要‘量身定制’，不可直接‘拿来主义’。

例如，氮气与烯烃反应合成烷基胺，这中间有很多可能性反应路径，但真实的反应路径往往只有

一两条。

为了找到最真实的反应路径，需要在大量的文献中获得灵感，再思考、设计路径，然后计算验证，根据计算结果判断是否合理。在此过程中，需要不断地设计、验证、再设计、再验证.....

计算化学又是个很宽泛的概念，罗根希望拥有自己独特的标签。他一直从事金属有机化学的理论计算研究，围绕稀土或过渡金属有机催化、烯烃聚合、惰性小分子活化等三个主题开展相关研究工作，并取得了一系列研究成果。

目前，我们在努力夯实相关研究体系的理论基础，希望形成自己的特色。在此基础上，我们也将结合大数据分析和机器学习等手段来推动新反应的设计合成由‘经验性探索实验’的传统模式向‘理性设计指导实验’的新模式转变，让计算化学的角色从辅助理解实验现象转变成理性指导实验设计和预测新反应，实现理论指导新催化剂的精准设计和新反应的理性设计。罗根表示。（来源：中国科学报 王敏）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41586-024-07694-5>

作者：罗根等 来源：《自然》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发