

基于 B-H 键的活化对含 B-C、B-Cl、B-P 键的 碳硼烷硼端衍生物的合成与表征

朱 琳 蒋其柏 燕 红*

(配位化学国家重点实验室, 南京大学化学化工学院, 南京 210093)

摘要: 在路易斯酸催化下, 碳硼烷分别与对氰基溴化苄、三苯基膦在甲苯溶液里回流, 前者反应中, 制备得碳硼烷的硼端与对氰基苄基中的亚甲基直接偶联的产物 **1**, 通过调整催化剂的含量, 可以显著地提高含 B-Cl 键的产物 **2** 的产率; 与三苯基膦的反应中, 碳硼烷失去一个硼顶, 并与三苯基膦中的 P 原子直接偶联, 生成含 B-P 键的巢式碳硼烷衍生物 **3**。对此两类化合物进行了核磁、质谱、红外及单晶衍射等表征。化合物 **1** 和 **2** 中均发现碳硼烷的 CH 与 N 形成 CH $\cdots$ N 氢键和 CH $\cdots\pi$ 的弱作用, 其中化合物 **2** 中, 还存在 CH $\cdots$ Cl。在巢式化合物 **3** 中, 发现碳硼烷的 CH 参与了罕见的 CH $\cdots$ HC 相互作用。这类反应成功合成了含有 B-C、B-Cl、B-P 键的碳硼烷衍生物。

关键词: 碳硼烷; 硼位点取代; 巢式碳硼烷; BX 杂键

中图分类号: O613.8⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)10-2246-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.291

Synthesis and Characterization of Boron-substituted *o*-Carborane Derivatives Containing B-C, B-Cl or B-P Bond via B-H Activation

ZHU Lin JIANG Qi-Bai YAN Hong*

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical
Engineering Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The reaction of *o*-carborane with 4-cyanobenzyl bromide or triphenylphosphine refluxes in toluene in the presence of Lewis acid, in the former reaction, leads to the closo-carborane derivative **1** through the carborane boron substitution cross coupling with the methylene in the 4-cyanobenzyl, and the yield of the product **2** containing B-Cl bond was improved with the increase of the amount of the catalyst. The carborane directly connects with the P atom in triphenylphosphine and loses one B atom, giving rise to nido-carborane derivative **3**. All these compounds have been characterized by NMR, MS, IR and X-ray diffraction analysis. Multiple hydrogen bondings CH $\cdots$ N and CH $\cdots\pi$ interactions were observed in both compounds **1** and **2**, where carborane CH acts as the hydrogen bond donor. Compound **2** also forms CH $\cdots$ Cl interaction. In compound **3**, the carborane CH is involved in the formation of the novel CH $\cdots$ HC hydrogen bonding. These new-type carborane derivatives contain the B-C, B-Cl or B-P bond which are produced by the cross coupling reactions. CCDC: 998940, **1**; 998941, **2**; 998942, **2**.

Key words: carborane; boron-substitution; nido-carborane; BX bond

收稿日期: 2014-04-24。收修改稿日期: 2014-05-08。

国家自然科学基金(No.21021062)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hyan1965@nju.edu.cn

近年来,碳硼烷因其独特的三维笼状结构、化学稳定性高以及特殊的诱导效应等性质,使其在材料^[1-2]、催化^[2-4]、医学^[5-6]和能源^[7]等领域受到越来越多的关注。其中,碳硼烷的碳端由于 C-H 键高度极化^[3],所以碳端的衍生物常常通过烷基锂或者其他较强的碱脱去质子,生成负离子的盐,具有亲核性,可以发生诸如亲核取代、置换、偶联等反应。然而,比起碳端修饰,碳硼烷硼端引入功能化基团更具有挑战性,主要体现在两个方面。硼的电负性比较低,导致 B-H 键的极化程度远比 C-H 键低得多,因此亲核反应性更差。另一方面,碳硼烷 10 个硼顶点包含 4 种不同的电子环境,发生反应时取代方式复杂,很难控制选择性。

碳硼烷硼端衍生物已经被证实对光学体系有很好的调控作用,尤其是可显著提升量子产率^[8],然而关于这类衍生物的合成仍是科学难题^[9-10]。本文中,利用路易斯酸催化,以邻位碳硼烷为原料,实现了 B-H 键的活化并制备了新颖的含 B-C、B-Cl、B-P 键的碳硼烷衍生物,并利用核磁、质谱、红外及单晶衍射等手段表征了化合物,进一步丰富了碳硼烷硼端衍生物的合成方法和类型。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

AlCl_3 (J&K), PdCl_2 (J&K), 三苯基膦(上海韶远化学), 对氰基溴化苄(上海韶远化学), 柱层析硅胶(100~200 目,试剂级,青岛海洋化工厂分厂),直接由试剂公司购买,使用前做烘干处理。溶剂:甲苯,加入钠在氮气下回流。

元素 C, H 含量测定在 Perkin-Elmer 240C 或 elementar vario EL III 元素分析仪上进行。EI-MS 由 Micromass GC-TOF(70 eV)质谱仪测量。熔点由北京技术仪器有限公司的 X-6 显微熔点测定仪测量。核磁共振谱由 Bruker AM-500 型核磁共振仪(400 MHz)测定,氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂, ^1H NMR: 25 $^\circ\text{C}$, TMS 作为内标(CHCl_3 δ ^1H =7.24); ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR: 25 $^\circ\text{C}$, $\text{CHCl}_3/\text{CDCl}_3$ 作为内标 (δ ^{13}C =77.0); ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR: 25 $^\circ\text{C}$, Et_2OBF_3 作为外标(δ ^{11}B =0)。

1.2 化合物的合成

将邻位碳硼烷(86.4 mg, 0.6 mol), 对氰基溴化苄(117.6 mg, 0.6 mol)和无水三氯化铝(80 mg, 0.6 mol)于重蒸后的甲苯(20 mL)溶液中回流 5 h, 然后将反应混合液倒入水中, 并加入 5 mL 2 mol·L⁻¹ 稀盐酸

的溶液, 萃取后所得有机相用无水硫酸钠干燥, 旋转蒸发除去溶剂得白色固体粗产品, 再经硅胶柱柱层析分离纯化得白色固体化合物 **1**(96 mg, 产率为 62 %)和 **2**(44 mg, 产率为 25%)。用二氯甲烷与石油醚混合溶剂溶解化合物 **1** 和 **2**, 用溶剂挥发法获得白色块状单晶。

将邻位碳硼烷(144 mg, 1.0 mol), 三苯基膦(288 mg, 1.0 mol) 以及催化量的二氯化钨于重蒸后的甲苯(20 mL)溶液中回流 12 h, 然后将反应混合液倒入水中, 并加入稀盐酸的溶液, 萃取后所得有机相用无水硫酸钠干燥后, 旋转蒸发除去溶剂得白色固体粗产品, 再经硅胶柱柱层析分离得白色固体化合物 **3**(182 mg, 产率 46%)。用二氯甲烷与石油醚混合溶剂溶解化合物 **3**, 用溶剂挥发法获得白色块状单晶。

化合物 **1**: ^1H NMR(CDCl_3): 7.45(2H, d, J =8 Hz, Ph), 7.09 (2H, d, J =8 Hz, Ph), 3.52 (1H, br, carborane CH), 3.48(1H, br, carborane CH), 2.25(2H, s, CH_2), 2.93~1.42(10H, br, carborane BH)。 ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3 , ppm): 6.5(1B, B-C), -2.0(2B), -9.2(4B), -10.5(3B)。 ^{13}C NMR (CDCl_3): 28.5 (CH_2), 48.9 (carborane CH), 53.1 (carborane CH), 110.2(Ph), 118.8(Ph), 128.9(Ph), 132.3 (Ph), 137.6(CN)。 m.p.=142 $^\circ$, EI-MS(70 eV): m/z 259 (M^+ , 25%)。 IR (KBr): ν/cm^{-1} 2 443 (B-H)。 Elemental Analysis Calcd.(%) for $\text{C}_{10}\text{B}_{10}\text{NH}_{17}$: C: 46.31, H: 6.60, N: 5.40; Found(%): C: 45.98, H: 6.48, N: 5.32。

化合物 **2**: ^1H NMR(CDCl_3): 7.52(2H, d, J =8 Hz, Ph), 7.29 (2H, d, J =8 Hz, Ph), 3.51 (1H, br, carborane CH), 3.46(1H, br, carborane CH), 2.39(2H, s, CH_2), 3.00~1.22(9H, br, carborane BH)。 ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3 , ppm): 7.1(1B, B-C), 3.6(1B, B-Cl), -2.3(2B), -9.7(4B), -11.2 (2B)。 ^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm): 28.4(CH_2), 49.2 (carborane CH), 53.5(carborane CH), 110.5(Ph), 118.3 (Ph), 128.1(Ph), 132.9(Ph), 137.0(CN)。 m.p.=145 $^\circ$, EI-MS(70 eV): m/z 294(M^+ , 22%)。 IR(KBr): ν/cm^{-1} 2 460 (B-H)。 Elemental Analysis Calcd.(%) for $\text{C}_{10}\text{B}_{10}\text{NH}_{16}\text{Cl}$: C: 40.88, H: 5.49, N: 4.77; Found(%): C: 40.51, H: 5.40, N: 4.56。

化合物 **3**: ^1H NMR (CDCl_3): 7.59~7.49(15H, m, Ph), 2.95~0.98 (9H, br, carborane BH), 2.10(carborane CH), 1.89(carborane CH), -2.34 (1H, br, B-H-B)。 ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3): 2.1 (1B, B-P), -1.5 (1B), -2.6(1B), -6.9(4B), -8.32(2B)。 ^{13}C NMR(CDCl_3): 54.6(carborane CH), 63.9(carborane CH), 128.0(Ph), 128.6(Ph), 133.7

(Ph), 138.1 (Ph)。m.p.=159°, EI-MS (70 eV): m/z 395 (M^+ , 19%)。IR (KBr): ν/cm^{-1} 2 502 (B-H)。Elemental Analysis Calcd. (%) for $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{B}_9\text{P}$: C: 60.86, H: 6.64; Found(%): C: 60.61, H: 6.77。

1.3 单晶结构测定及晶体学数据

化合物的单晶结构测定: 在 Bruker SMART APEX CCD 衍射仪上收集强度数据, 利用石墨单色器单色化的 $\text{Mo } K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$), 实验温度为 296 K, 采用 ω - 2θ 扫描方式, 收集 2θ 在 $3.54^\circ\sim 51.98^\circ$ (化合物 1)、 2θ 在 $4.64^\circ\sim 52.0^\circ$ (化合物 2) 或 2θ 在 $3.88^\circ\sim 52.0^\circ$ (化合物 3)范围内的衍射数据。其衍射数据用 SAINT 程序进行还原处理, 用 SADABS 程序进行数据校正。晶体初始结构模型, 在 Pentium PC 计算机上用 SHELXS-97^[11]结构解析程序, 选用直

接法解出或 Patterson 法解出。利用 SHELXL-97 结构解析程序, 采用全矩阵最小二乘法进行结构修正^[12]。化合物的氢原子坐标由差 Fourier 合成或理论加氢程序找出。所有氢原子的坐标和各向同性温度因子参加结构计算, 但不参加修正。最后的残余峰均已不具有化学意义。

CCDC: 998940, 1; 998941, 2; 998942, 2。

2 结果与讨论

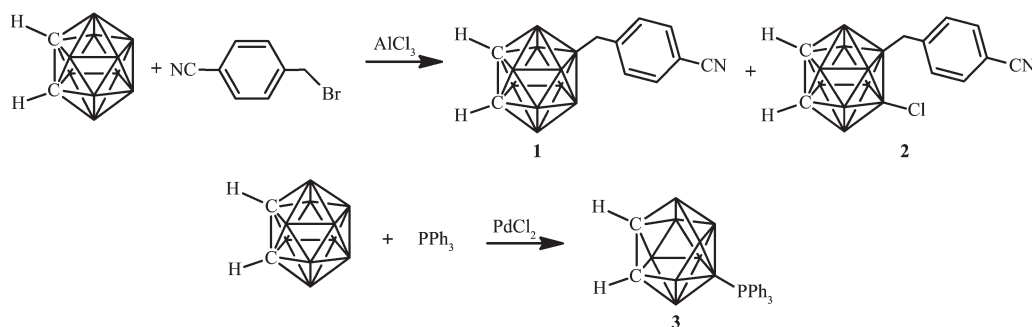
2.1 化合物 1、2 和 3 的合成及其核磁、质谱的讨论

碳硼烷笼电子离域^[3]的特点使得其性质类似于芳香的碳氢化合物, 因此硼端取代主要通过亲电试剂反应来实现。目前通过 B-H 向 B-X^[13-15]转化的例子局限于烷基、卤素、硫族元素以及过渡金属等

表 1 化合物 1、2 和 3 的晶体学数据和结构修正参数

Table 1 Crystal data and structure refinement parameters for compounds 1, 2 and 3

Compound	1	2	3
Empirical formula	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{B}_{10}\text{N}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{B}_{10}\text{NCl}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{B}_9\text{P}$
Formula weight	259.35	293.79	394.67
Temperature / K	296(2)	296(2)	296(2)
Crystal size / mm	0.15×0.18×0.21	0.13×0.22×0.28	0.11×0.15×0.28
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Orthorhombic
a / nm	0.695 94(7)	0.712 59(12)	1.002 10(17)
b / nm	0.966 77(9)	2.376 5(4)	1.446 2(3)
c / nm	1.154 52(11)	0.963 46(15)	1.446 2(3)
α / (°)	91.080(2)	90.00	90.00
β / (°)	94.551(2)	100.593(3)	90.00
γ / (°)	96.171(2)	90.00	90.00
Space group	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_12_12_1$
V / nm ³	0.769 55(13)	1.603 8(4)	2.221 7(7)
Z	2	4	4
D_c / (g·cm ⁻³)	1.119	1.217	1.180
Absorption coefficient / mm ⁻¹	0.055	0.222	0.129
$F(000)$	268	600	824
θ range / (°)	1.77 to 25.99	2.32 to 26	1.94 to 26
Limiting indices	$-8 \leq h \leq 8,$ $-7 \leq k \leq 11,$ $-14 \leq l \leq 14$	$-8 \leq h \leq 8,$ $-29 \leq k \leq 28,$ $-10 \leq l \leq 11$	$-12 \leq h \leq 10,$ $-17 \leq k \leq 16,$ $-18 \leq l \leq 18$
Reflections collected	4 737	9 655	13 332
Independent reflections	2 183 ($R_{\text{int}}=0.054\ 3$)	2 767 ($R_{\text{int}}=0.047\ 8$)	3 959 ($R_{\text{int}}=0.045\ 6$)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Goodness-of-fit on F^2	1.082	1.079	0.98
Final R indices ($I>2\sigma(I)$)	$R_1=0.054\ 3, wR_2=0.147\ 0$	$R_1=0.047\ 8, wR_2=0.134\ 0$	$R_1=0.045\ 6, wR_2=0.125\ 7$
R indices (all data)	$R_1=0.074\ 7, wR_2=0.159\ 1$	$R_1=0.052\ 8, wR_2=0.136\ 9$	$R_1=0.050\ 4, wR_2=0.129\ 1$
Larg. peak and hole / (e·nm ⁻³)	153 and -194	331 and -375.51	254 and -258

Scheme 1 Synthesis of compounds **1**, **2** and **3**

等。考虑到这类反应芳香环有助于增加共轭性,我们的工作主要集中在合成含芳香环的碳硼烷硼端取代衍生物。

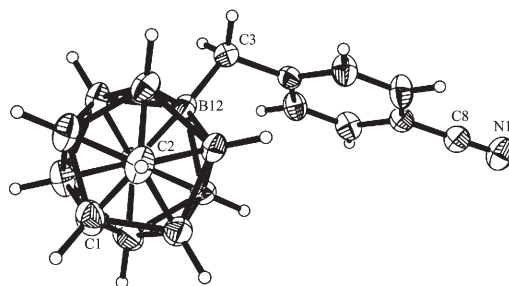
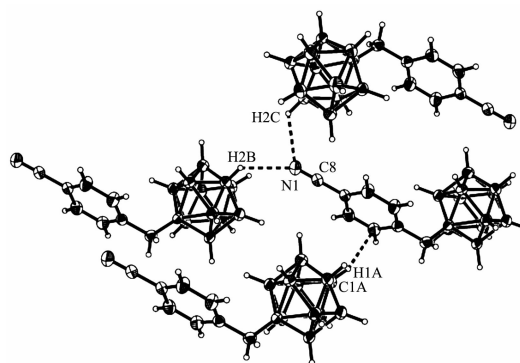
在无水无氧条件下,邻位碳硼烷与对氰基溴化苄在三氯化铝的催化下,制得化合物 **1** (产率为 62%) 和 **2** (产率为 25%)。其中,经核磁对比,我们发现 **1** 和 **2** 的氢谱非常相似:7.0~8.0 间均有两组 d 峰,3.5 左右有 1 个碳硼烷的 CH 宽峰,2.2 左右均出现 1 个 CH₂ 的单峰,1.2~3.0 为碳硼烷 BH 的信号。我们进一步通过质谱表征这两个产物,发现化合物 **2** 比化合物 **1** 多 1 个氯。单晶结构表明,化合物 **1** 只有 B12 为被取代,而化合物 **2** 除了 B12 外,B9 位点还被氯所取代。为了进一步研究该反应,我们通过改变三氯化铝的含量来试图调控产物 **1** 和 **2** 的比例。实验表明,当三氯化铝含量增加时,化合物 **2** 的产率明显提高,最高达到 44%。说明,化合物 **2** 中的 B9 的氯来源于反应中的三氯化铝。

我们尝试利用其他催化剂合成新型的碳硼烷衍生物。实验表明,在二氯化钯的催化下,邻位碳硼烷的 B12 可以与三苯基膦直接偶联,生成巢式碳硼烷衍生物。从核磁 ¹H NMR 谱图位于 -2.34 处的宽峰可以看出化合物 **3** 中有 1 个 B-H-B 结构单元,同时,质谱和单晶衍射也证实了我们的推论。巢式结构的生成,主要是由于 B-P 键形成后,影响了碳硼烷的电子分布,导致碳硼烷掉 1 个硼顶。

2.2 化合物 **1**, **2** 和 **3** 的结构讨论

化合物 **1** 的结构如图 1 所示,碳硼烷的硼端与苄基直接偶联。从图 2 可以看出,在化合物 **1** 中存在着多重氢键和 CH... π 的弱作用。N1 分别与相邻的 2 个碳硼烷的 C2-H2 形成 2 个氢键,其中 C2-H(2B)...N1 的键长为 0.249 2 nm,键角为 128.37°,与另一氢键 C2-H(2C)...N1 的键长 0.260 3 nm,键角是 130.76°。以上 2 种氢键均在文献报导的键长,

键角范围内^[16-17]。此外,碳硼烷的另 1 个 CH(即,图中所示的 C(1A)-H(1A))与苯环有 CH... π 的弱作用,键长为 0.277 5 nm。由于多重的氢键和 CH... π 的共同作用,化合物 **1** 的堆积图非常有序。

图 1 化合物 **1** 的分子结构Fig.1 Structure of the compound **1**, ellipsoids show 50% probability levels图 2 化合物 **1** 结构中显示的氢键及的 CH... π 作用Fig.2 Hydrogen bonds and the CH... π interaction of the compound **1**, ellipsoids show 50% probability levels

化合物 **2** 与化合物 **1** 的结构很类似,同样存在着 C2-H(2C)...N1 氢键,其键长 0.260 0 nm,键角为 123.12°。碳硼烷的碳端 C(1A)-H(1A)与苯环也存在着 CH... π 的作用,键长为 0.280 3 nm。但是,在化合物 **2** 中,我们发现 Cl 原子与苯环也有氢键的作用,即 C6-H10...Cl(1B),键长为 0.289 4 nm,键角为

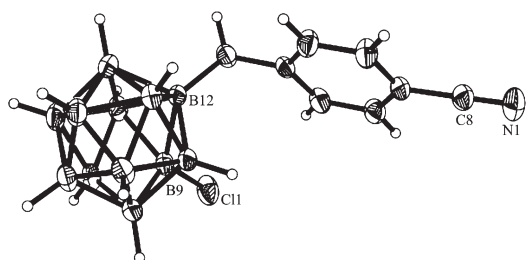
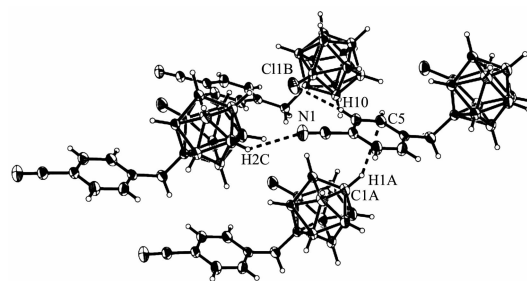
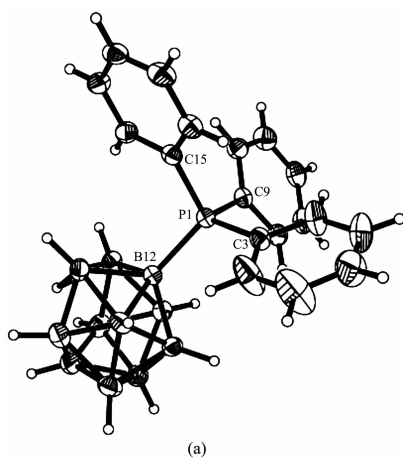
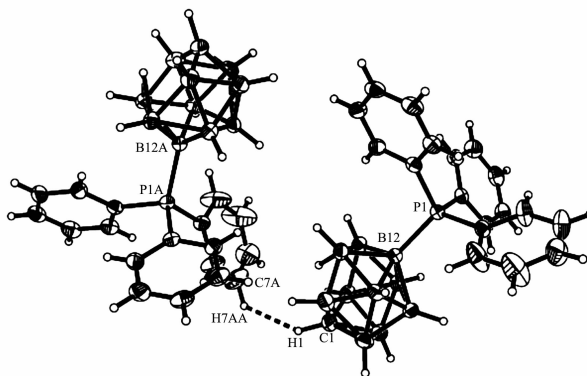


图 3 化合物 2 的分子结构

Fig.3 Structure of the compound 2, ellipsoids show 50% probability levels

图 4 化合物 2 结构中显示的氢键及 CH... π 作用,Fig.4 Hydrogen bonds and the CH... π interaction of the compound 2, ellipsoids show 50% probability levels

(a)



(b)

图 5 (a) 化合物 3 分子结构; (b) 其结构中显示的氢键

Fig.5 (a) Structure of compound 3; (b) Hydrogen bond in the packed structure, ellipsoids show 50% probability levels

174.17°。这些弱相互作用在生物分子中应用较多。

通过单晶结构,我们可以清晰地观察到化合物 3 是巢式结构,存在着 1 个 B-H-B 键。P 与 B 直接偶联,其键长为 0.194 1 nm。在化合物 3 中,我们还发现苯环上的 CH 与碳硼烷的 CH 存在着 C(7A)-H(7AA)···H1-C1 的氢键作用,其键长为 0.219 5 nm。值得注意的是,这种 C-H···H-C 氢键在碳硼烷衍生物中是非常罕见的。

3 结 论

本文以邻位碳硼烷为原料,路易斯酸催化的条件下,一锅法合成了新型的碳硼烷硼端取代的衍生物,实现了 B-C、B-Cl 和 B-P 的直接偶联。成功地利用不同反应底物的电性质的差异,合成了闭式和巢式碳硼烷衍生物。通过单晶衍射,我们认识到碳硼烷 CH 是形成氢键的良好供体。本文的研究丰富了含碳硼烷衍生物多样性,为合成新型碳硼烷衍生物

物提供了可行的方法。

参考文献:

- [1] Kasar R A, Knudsen G M, Kahl S B. *Inorg. Chem.*, **1999**, **38** (12):2936-2940
- [2] Kahl S B, Kasar R A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**(5):1223-1224
- [3] Grimes R N. *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, **200-202**:773-811
- [4] Russell N. *Appl. Organomet. Chem.*, **1996**, **10**:209-225
- [5] Plešek J. *Chem. Rev.*, **1992**, **92**:269-278
- [6] Cigler P, Kozisek M, Rezacova P, et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2005**, **102**(43):15394-15396
- [7] TANG Jin-Song(唐松青), DINH Hong-Xun(丁宏勋). *Chem. Propellants Poly. Mater.*(化学推进剂与高分子材料), **2004**, **2**(1):8-11
- [8] Zhu L, Lü W, Liu S, et al. *Chem. Commun.*, **2013**, **49**:10638-10640

- [9] Zhang R, Zhu L, Liu G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,**134**: 10341-10344
- [10] Wang Z, Ye H, Li Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**,**135**: 11289-11298
- [11] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1990**.
- [12] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [13] Zakharkin L I, Pisareva I V, Bikkineev R K. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **1977**,**26**(3):577-580
- [14] Herzog A, Maderna A, Harakas G N, et al. *Chem. Eur. J.*, **1999**,**5**(4):1212-1217
- [15] Marshall W J, Young R J, Grushin V V. *Organometallics*, **2001**,**20**:523-533
- [16] Kumar V S S, Pigge F C, Rath N P. *Cryst. Growth Des.*, **2004**,**4**(4):651-653
- [17] Fourmigue M, Mézière C, Dolou S. *Cryst. Growth Des.*, **2003**,**3**(5):805-810