

学校代码: 10285
学 号: 20194209090

苏州大学
SOOCHOW UNIVERSITY
硕士学位论文
(学术学位)



硼族元素多重键及自由基化合物的
合成与性质研究

Syntheses and Properties of Multiply Bonded
Compounds and Radicals of Group 13 Elements

研究生姓名	包曼玲
指导教师姓名	苏远停
专业名称	化学
研究方向	主族元素化学
所在院部	材料与化学化工学部
论文提交日期	2022/07

苏州大学学位论文独创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果，也不含为获得苏州大学或其它教育机构的学位证书而使用过的材料。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人承担本声明的法律责任。

论文作者签名： 日期： 2022.06.30

苏州大学学位论文使用授权声明

本人完全了解苏州大学关于收集、保存和使用学位论文的规定，即：学位论文著作权归属苏州大学。本学位论文电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。苏州大学有权向国家图书馆、中国社科院文献信息情报中心、中国科学技术信息研究所（含万方数据电子出版社）、中国学术期刊（光盘版）电子杂志社送交本学位论文的复印件和电子文档，允许论文被查阅和借阅，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存和汇编学位论文，可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索。

涉密论文

本学位论文属 _____ 在 _____ 年 _____ 月解密后适用本规定。

非涉密论文

论文作者签名: 王曼玲 日 期: 2022.06.30

导 师 签 名: 姜远涛 日 期: 2022.06.30

摘要

硼族元素化合物因其独特的结构特点、新奇的反应性质和潜在的应用前景备受关注。本论文系统总结了 BE(E=O, N)多重键、1,3,2-二氮杂环硼烷及含镓自由基研究现状,合成并分离了一系列新颖的硼族元素化合物,通过详细表征和理论计算研究了它们的几何构型和电子结构,并探讨了它们的反应性质。本论文的主要工作列举如下:

1、利用双硼基取代的硼羟基化合物 **II-4** 与 KHMDS/[2.2.2]穴醚反应,成功分离得到了无路易斯酸稳定的开环双硼基取代的 B=O 负离子化合物 **II-6**; 利用双硼基取代的卤代硼烷化合物 **II-8** 与 TMSN₃ 反应,合成了无路易斯碱稳定的双硼基取代的 B≡N 三键化合物 **II-9**。单晶结构、核磁共振谱图及固态红外测试结果表明 **II-6** 和 **II-9** 均有较强的 BE(E = O, N)多重键特征。量化计算结果与实验数据较吻合,且表明 BE 多重键较相应的含碳等电子体中多重键的极性更强。另外,我们对两者的反应性还进行了初步探究:**II-6** 可与碘甲烷反应生成双硼基取代的 BOMe 化合物 **II-7**; **II-9** 与 Ag[Al(OC(CF₃)₃)₄]反应得到了具有较大共轭体系的碳正离子化合物 **II-10**。

2、合成了 1,3,2-二氮杂环硼烷化合物 **III-1**, 其与溴单质反应后,生成了含有更易断裂的 C-Br 键的二氮杂环硼烷化合物 **III-2**, 与四当量锂粉原位反应后,向体系中加入 AlI₃, 分离得到了含有[CCNBNAI]₂ 十二元环的化合物 **III-3**。我们推测 **III-3** 的形成过程经历了二氮杂环硼芳炔及炔基/胺基双锂化合物中间体,表明在 1,3,2-二氮杂环硼烷骨架上引入易断裂的 C-X 键后,在强还原剂作用下,形成 C≡C 键中间体 A, 断裂骨架的 C-N 键后形成中间体 B, 再加入元素卤化物可得到新颖的环状化合物。

3、设计并合成了具有较大空间位阻的二吡咯配体 *Trip*DPM-H (**IV-1**), 经去质子化和盐消除反应后,分离得到了两例二吡咯镓卤化物 *Trip*DPMGaCl₂ (**IV-2**)和 *Trip*DPMGaI₂ (**IV-3**)。虽未能分离三配位的中性镓自由基 **A**, 但在氮杂环卡宾存在条件下, **IV-3** 可与等当量 KC₈ 反应生成首例结构表征的二吡咯含镓中性自由基 **IV-4**。理论计算分析表明 **A** 的电子自旋密度主要集中于 Ga 中心(0.69 e)上,而由于 **IV-4** 中 Ga 中心为四配位,阻碍了未成对电子的离域,使得未成对电子主要分布在二吡咯配体骨架上。

关键词: 硼族元素; 硼氧双键; 硼氮三键; 氮杂环硼烷; 镓自由基

作者: 包曼玲

指导教师: 苏远停

Abstract

Group 13 element compounds have attracted much attention due to their unique structures, novel properties and potential applications. In this paper, we systematically summarized the recent advances of BE (E = O, N) multiply bonded compounds, 1,3,2-diazacycloboranes and gallium-containing radicals, synthesized a series of novel group 13 element compounds, deeply studied their electronic structures, and further explored their redox properties. The main work of this paper is listed as follows:

1. Treatment of the bisboryl-substituted hydroxylborane **II-4** with KHMDS in the presence of [2.2.2] cryptand afforded the acid-free acyclic anionic oxoborane **II-6**. In addition, reaction of bisboryl-substituted chloroborane **II-8** with azidotrimethylsilane gave the acid-free iminoborane **II-9**. NMR spectroscopic, X-ray crystallographic and solid-state infrared studies reveal that both **II-6** and **II-9** possess strong BE (E = O, N) multiple bonding character. The calculated results showed that the BE multiple bonds in **II-6** and **II-9** are more polar than those in corresponding carbon-containing isoelectronic analogues. Moreover, reactivities of **II-6** and **II-9** were explored and bisboryl-substituted borane **II-9** and carbocation **II-10** bearing a large π -conjugated system were isolated.

2. Reaction of 1,3,2-diazaborane compound **III-1** with bromine afforded **III-3** with a more cleavable C–Br bond, which were reduced with four equivalents of lithium powder, followed by addition of AlI_3 , yielding twelve-membered cyclic compound **III-3**. This work demonstrated that in the presence of a strong reducing agent, **III-3** could undergo the formation of C \equiv C triple bond and C–N bond cleavage to generate new cyclic compounds.

3. A dipyrromethene ligand *Trip*DPM-H (**IV-1**) with large steric hindrance, was designed and synthesized. After deprotonation and salt elimination reaction with GaX_3 (X = Cl, I), **IV-2** and **IV-3** were isolated. Although tri-coordinated gallium-centered radical **A** were not obtained, in the presence of N-heterocyclic carbene, **IV-3** can be reduced by KC_8 , affording the first structurally characterized dipyrromethene-based gallium-containing radical **IV-4**. Theoretical calculations revealed that the spin density of **A** is mainly localized on Ga atom (0.69 e), while the unpaired electron in **IV-4** is mainly delocalized on the framework of dipyrromethene ligand.

Key words: group 13 elements; oxoborane; iminoborane; azaborane; gallium radical.

Written by: Manling Bao
Supervised by: Yuanting Su

目录

第一章 绪论	1
1.1 硼族元素化合物简介	1
1.2 硼氧双键化合物研究进展	1
1.2.1 酸稳定的硼氧双键中性化合物 $R(L)B=O$	3
1.2.2 酸稳定的硼氧双键负离子化合物 $[R_2B=O]^-$	6
1.2.3 过渡金属稳定的硼氧双键化合物	8
1.2.4 无酸稳定的硼氧双键化合物	8
1.3 亚胺硼烷化合物研究进展	10
1.3.1 亚胺硼烷化合物的合成与表征	10
1.3.2 亚胺硼烷化合物的反应性质	14
1.4 1,3,2-二氮杂环硼烷化合物研究进展	15
1.4.1 1,3,2-二氮杂环硼烷化合物简介	15
1.4.2 1,3,2-二氮杂环硼烷的反应性质	16
1.5 含镓自由基化合物研究进展	19
1.5.1 自由基化合物简介	19
1.5.2 镓自由基阴离子化合物的合成与表征	20
1.5.3 镓中性自由基化合物的合成与表征	21
1.5.4 镓自由基阳离子化合物的合成与表征	22
1.6 选题依据和研究内容	23
参考文献	24
第二章 双硼基取代的 $BE(E = O, N)$ 多重键化合物的合成与表征	32
2.1 引言	32
2.2 实验部分	34
2.2.1 实验通则与药品	34
2.2.2 化合物合成与表征	35
2.2.3 化合物主要晶体参数	41

2.3 结果与讨论	43
2.3.1 双硼基取代的 B=O 双键化合物的合成与表征	43
2.3.2 双硼基取代的 B=O 双键化合物的理论计算	45
2.3.3 双硼基取代的 B=O 双键化合物的反应性研究	46
2.3.4 双硼基取代的亚胺硼烷化合物的合成与表征	47
2.3.5 双硼基取代的亚胺硼烷化合物的理论计算	49
2.3.6 双硼基取代的亚胺硼烷化合物的反应性研究	50
2.4 本章小结	53
参考文献	54
第三章 1,3,2-二氮杂环硼烷开环反应研究	60
3.1 引言	60
3.2 实验部分	61
3.2.1 实验通则与试剂	61
3.2.2 化合物的合成与表征	61
3.2.3 化合物的主要晶体参数	64
3.3 结果与讨论	65
3.3.1 二溴代二氮杂环硼烷的合成与表征	65
3.3.2 二溴代二氮杂环硼烷的反应性探究	66
3.4 本章小结	69
参考文献	70
第四章 二吡咯含镓中性自由基的合成与表征	72
4.1 引言	72
4.2 实验部分	73
4.2.1 实验通则与试剂	73
4.2.2 实验合成与表征	74
4.2.3 化合物主要晶体数据	77
4.3 结果与讨论	78
4.3.1 二吡咯镓卤化物的合成与表征	78
4.3.2 二吡咯含镓自由基的合成、表征与计算	79

4.4 本章小结	81
参考文献	82
总结与展望	84
攻读学位期间本人出版或公开发表的论著、论文	86
附录-核磁数据	87
致谢	100

第一章 绪论

1.1 硼族元素化合物简介

硼是第 13 族元素中最轻的元素。在其形成的有机化合物中, 硼原子采取 sp^2 杂化方式, 最外层的三个价电子均参与化学键的形成, 形成平面三角形结构, 还有一个未参与杂化的空 p 轨道(最低占据分子轨道(LUMO)), 垂直于分子平面内。通过改变取代基的种类, 硼原子中心可呈现出由中等到强的亲电性, 具体表现为其对带电的亲核试剂或路易斯碱的孤对电子(最高占据分子轨道(HOMO))的亲合力。当硼原子中心的最低占据分子轨道(LUMO)与亲核试剂的最高占据分子轨道(HOMO)相互作用时, 硼原子中心的杂化方式将从 sp^2 杂化转变为 sp^3 杂化。利用 HOMO-LUMO 这样的稳定配对形式, 使得硼原子中心的杂化方式与取代基数目发生改变, 在一定程度上形成了现代硼有机化学的基本原理。

相比于元素周期表中其它的 p 区轻元素(C、N、O)原子间可以很容易地相互结合, 形成种类丰富的多重键化合物, 由硼元素组成的含硼多重键有机化合物, 至今为止仍然被认为是化学不稳定的。自 20 世纪 60 年代, 对硼稳定的碳负离子进行开创性研究后, 1983 年合成并分离出第一个具有 $B=C$ 双键的硼烯烃¹。在此之后, 理论与实验间的有效结合, 使得制备含硼多重键化合物受到了科学家们越来越多的关注。含硼多重键化合物的合成, 打破了仅通过化学键来了解原子间的相互作用的局限性, 并揭示了该类化合物可作为有用的合成构件的巨大潜力²。硼和其他原子形成的多重键化合物仍然受到人们的广泛关注, 并且是一个热门的科学主题, 在不断挑战与键序相关的旧的成键模式下, 结合有效的理论计算, 通过度量参数对含硼多重键化合物结构进行合理化^{3,4}。目前, 已报导的大多数 $B-E$ 多重键化合物, 硼原子中心价电子数目为 6-8 个电子, 杂化方式为 sp^2 或 sp , 常与相对较轻的 p 区元素($E = B、C、Si、N、P、O、S、Se$)或 6-10 族过渡金属($E = Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Pt$)相连。

1.2 硼氧双键化合物研究进展

硼原子核最外层有三个价电子, 所形成的三配位化合物一般为平面三角形构型。

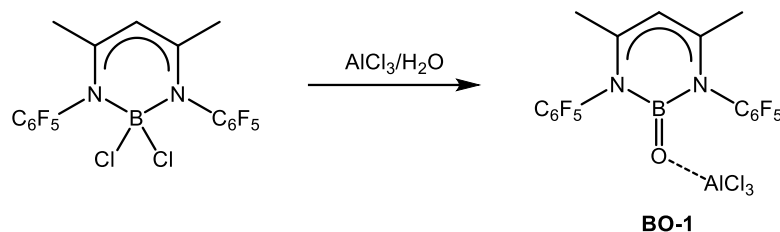
原子中心具有空的 $2P$ 轨道, 因此它们通常可作为路易斯酸。然而, 形式为 $R-B=O$ 的多重键化合物兼具路易斯酸性和路易斯碱性, 使得该类化合物易发生首尾齐聚反应⁵。氧硼烷 $R-B=O$ 因具有 $B=O$ 双键, 可视为羰基($C=O$)类似物。但是, 由于二配位的结构特点以及末端氧原子具有与受体进一步相互作用的潜力, 使得其与传统的羰基化合物又有所不同。事实上, 微波光谱检测发现气态 HBO 呈线性结构, 其中 $B-O$ 键长为 $1.20(\text{\AA})$, 计算结果表明为 $B\equiv O$ 三键⁶。因此, 氧硼烷 $R-B=O$ 在结构上与酰基阳离子 $R-C\equiv O^+$ 十分相似。迄今为止, 尽管形式为 $R-B=O$ 的化合物在凝聚相中仍是未知的, 但通过使用中性供体配体 L , 可稳定并分离 $R(L)B=O$ 硼氧双键化合物。另外, 使用负一价配体 R^- , 可合成形式为 $[R_2B=O]^-$ 的硼氧双键阴离子化合物。运用上述两种策略, 合成了有机官能团的硼族元素类似物, 在一定程度上缩小了硼族元素与碳族元素之间的差距。

硼与碳在第二周期处于相邻位置, 是唯一一个比碳轻的 P 区元素。由于 $B-O$ 键的键能为 809 kJ mol^{-1} 具有很强的热力学稳定性, 因此硼原子具有较强的亲氧性, 已被广泛应用于有机化学领域中, 驱动重要的化工反应。例如, 非常著名的 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应得益于使用了稳定且无毒的有机硼氧化物($RB(OR)_2$)作为高反应活性的碳负离子的替代品, 促使该领域三位做出重要贡献的化学家分享了 2010 年度诺贝尔奖⁷。因此, 含有 $B-O$ 单键的三配位有机硼氧化物是有机化学中研究不可或缺的部分。

虽然它们自身的稳定性可归因于硼原子与氧原子之间存在一定程度的多重键, 但是长期以来, 对于含有 $B=O$ 双键化合物的研究仍然匮乏。20 世纪 30 年代, 科学家发现硼酸($RB(OH)_2$)脱水产物并非单体氧硼烷 $R-B=O$, 而是一个含有 B_3O_3 六元环的 $(RBO)_3$ ⁸。因此, 单体氧硼烷被认为是可快速环化三聚的短寿命中间体。从此, 大量研究集中于检测这些在气相或低温基质中稍纵即逝的物种⁶。West 课题组通过一系列的“捕获”实验, 证明了原位生成的氧硼烷化合物 $Mes^*-B=O$ ($Mes^* = 2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) 的高反应活性⁹。事实表明, 这种仅通过大取代基提供动力学保护的方法, 仍不足以稳定具有高反应活性的氧硼烷化合物。虽然这些实验事实都为氧硼烷化合物的存在提供了初步的证据, 但对该类化合物进一步的研究依然有限。

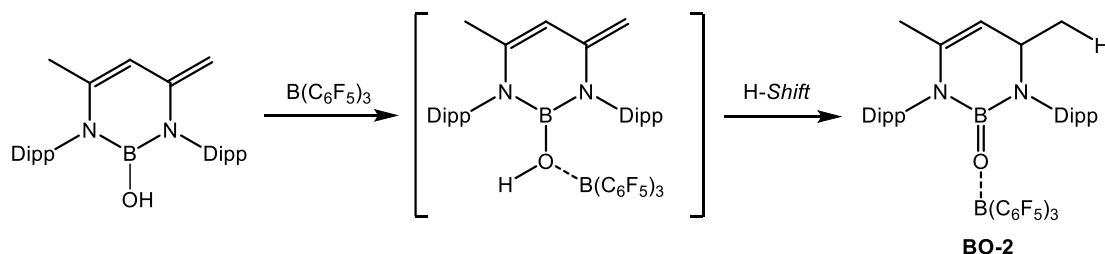
1.2.1 酸稳定的硼氧双键中性化合物 R(L)B=O

2005, Cowley

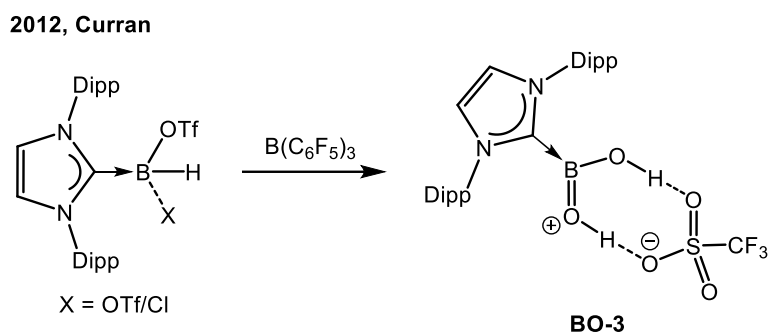
图 1.1 硼氧双键化合物 **BO-1** 的合成路线

2005 年, Cowley 课题组在分离氧硼烷研究方面取得重大突破: 通过酸碱同时配位稳定, 合成并分离出首例含 B=O 双键的单体氧硼烷化合物 **BO-1**¹⁰ (图 1.1)。该化合物含有一个硼氧双键以及平面三角形硼中心, 在结构上类似于羰基化合物。因此, **BO-1** 被认为是首例由路易斯酸稳定的硼氧双键化合物。X-射线单晶衍射分析显示 **BO-1** 存在较短的 B-O 键长(1.304 Å), 从此引入了硼氧双键这一概念。DFT 计算表明, 与无酸稳定的化合物模型相比, 氯化铝配位的硼氧双键化合物中 B=O 键长仅增加了 1.9%, 而 B=O 中 π 键(HOMO-16)能量则显著降低。

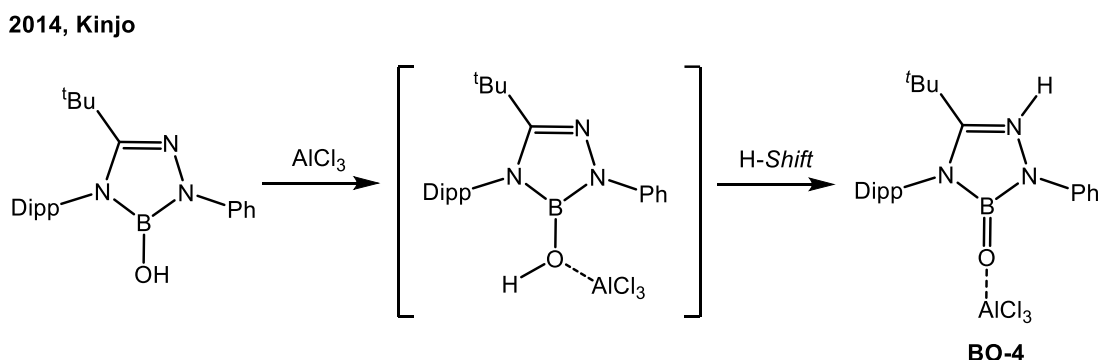
2011, Cui

图 1.2 硼氧双键化合物 **BO-2** 的合成路线

2011 年, 南开大学崔春明教授课题组发现路易斯酸(B(C₆F₅)₃)可用来稳定中性的硼氧双键化合物 **BO-2**¹¹ (图 1.2)。利用路易斯酸配位氧原子中心, 使得氧中心的质子向含配体上的碳原子迁移, 促进硼氧双键的形成。晶体结构显示硼原子中心仍然呈平面三角形, 但由于(B(C₆F₅)₃)的体积比氯化铝要大, 故该 **BO-2** 中 B=O 键长(1.314(3) Å)比 **BO-1** 中相应键长(1.304 Å)略长。

图 1.3 硼氧双键化合物 **BO-3** 的合成路线

2012年, Curran 课题组利用氮杂环卡宾(NHC)合成并分离出二羟基硼氧阳离子化合物 **BO-3**¹² (图 1.3)。晶体结构中 B—O 平均键长为 1.3085(5) Å, 具有一定的硼氧双键特征。因此, **BO-3** 可被看作由 Brønsted 酸稳定的中性硼羧酸化合物。

图 1.4 硼氧双键化合物 **BO-4** 的合成路线

2014年, Kinjo 课题组报道了基于 1,2,4-三氮杂硼五元环骨架, 由路易斯酸 AlCl_3 配位稳定的中性硼氧双键化合物 **BO-4**¹³ (图 1.4)。晶体结构中 B=O 键长为 1.297 Å, 比计算模拟的无酸配位稳定的模型分子中 B=O 键长(1.264 Å)略长。DFT 计算显示, B=O 单元中 π 键相互作用位于 HOMO-12 轨道上。自然键轨道(natural bond orbital, NBO)分析, 硼原子的 sp^2 杂化轨道与氧原子的 sp^2 杂化轨道形成 σ 键, 同时硼原子空的 p 轨道与氧原子上的孤对电子还存在受体-供体的相互作用形成 π 键, B=O 的能量为 $80.15 \text{ kcal mol}^{-1}$ 。B=O 键的 WBI (Weiberg bond index, WBI)键级为 1.07, 以上化学计算都证明了该化合物存在部分硼氧双键特征。