

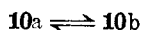
环状和网络状有机硼化合物的研究

VII. 2, 2'-烷撑二氧基-双-(1, 2-氧硼杂环戊烷) 类的拉曼光谱及结构

朱自莹* 方一行 何大钧 周伟克 张高益 丁宏勋

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

本文报道十五种 1, 2-氧硼杂环戊烷衍生物及有关化合物的激光拉曼光谱. 1, 2-氧硼杂环戊烷的特征拉曼谱带在 $893\sim 900\text{ cm}^{-1}$ (环呼吸振动) 和 $734\sim 752\text{ cm}^{-1}$ (环变形振动) 范围内. 根据各种化合物在 $815\sim 838\text{ cm}^{-1}$ 范围内 OBO 变形振动谱带强度的比较, 讨论了 2, 2'-烷撑二氧基-双-(1, 2-氧硼杂环戊烷) 类化合物形成网络状结构的可能性. 化合物 10 的 897 和 821 cm^{-1} 谱带强度比的对数 $\ln(I_{897}/I_{821})$ 对绝对温度倒数 ($-1/T$) 作图得到一直线, 表明化合物 10 以两种互变异构体的互变异构平衡状态存在:



根据谱带强度随温度的变化, 认为在室温下 10b 比 10a 更稳定. 根据热力学原理求得两种互变异构体之间的热焓差 $\Delta H^\circ = 6.03 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$.

1, 2-氧硼杂环戊烷类化合物的化学研究已有二十余年的历史^[1~4]. 关于这类化合物的结构研究至今仍在进行中. Mikhailov^[5] 发现硼金刚烷为网络状的有机化合物. 丁宏勋等^[4] 提出 2, 2'-烷撑二氧基-双-(1, 2-氧硼杂环戊烷) 可能形成网络状结构. 质谱研究^[6] 也认为双-(1, 2-氧硼杂环戊烷) 基-邻苯二酚衍生物可能形成网络状结构. 这类化合物的核磁共振谱和红外光谱都未能提供关于网络状结构的确切信息^[8, 4]. 为了研究这类化合物的结构, 我们做了十五种 1, 2-氧硼杂环戊烷衍生物和有关化合物的激光拉曼光谱. 从拉曼光谱分析可以得到 1, 2-氧硼杂环戊烷的特征谱带, 可用于推断化合物是否含有 1, 2-氧硼杂环戊基. 另外还得到 2, 2'-烷撑二氧基-双-(1, 2-氧硼杂环戊烷) 类化合物能形成网络状结构的证据, 并求得环状和网络状两种互变异构体之间的热焓差.

结 果 和 讨 论

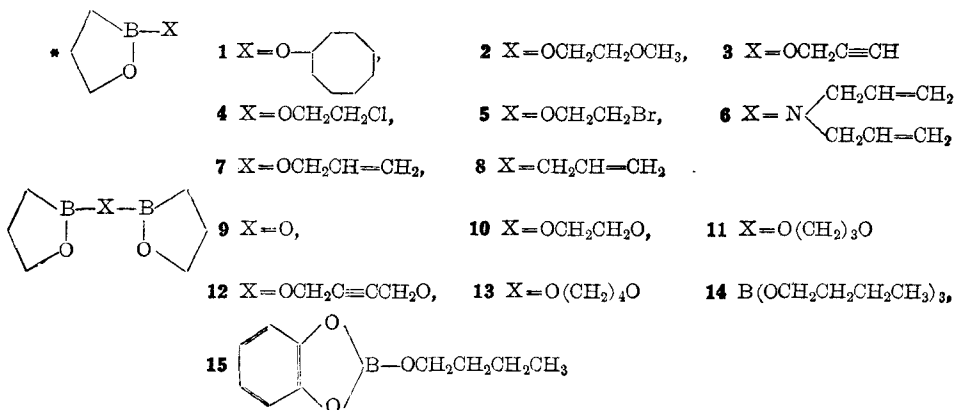
十五种 1, 2-氧硼杂环戊烷衍生物及有关化合物的结构和拉曼光谱数据列于表 1.

主要基团的特征拉曼谱带

1, 2-氧硼杂环戊基 化合物 1~9, 10~13 都含有 1, 2-氧硼杂环戊基, 它们的环呼吸振动拉曼谱带位于 $893\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 的狭窄范围内. 它是这些化合物拉曼光谱中最强或很强的谱带, 几乎是全偏振的 ($\rho \leq 0.05$). 化合物 1~9 的 1, 2-氧硼杂环戊烷的环呼吸振动谱带位置几乎不受 2 或 2' 位上取代基的影响 (表 1), 它是 1, 2-氧硼杂环戊烷的很好的特征拉曼谱带.

表1 十五种1, 2-氧硼杂环戊烷衍生物及有关化合物的结构和拉曼光谱数据(cm^{-1})

化合物	C—H 伸 缩	C—H 变 形	 环呼吸	OBO 变 形	 变 形	其 他
1	2909 (s), 2850 (s)	1464 (m), 1440 (m)	898 (s)	815 (m)	750 (m)	698 (s) (环辛基环呼吸)
2	2938 (s), 2885 (s), 2820 (s)	1471 (m), 1452 (m)	895 (s)	838 (m)	740 (m)	
3	2935 (s), 2885 (s)	1443 (m)	893 (s)	818 (m)	745 (m)	2117 (s) (C≡C 伸缩), 305 (m) (C—C≡C 变形)
4	2955 (s), 2881 (s)	1455 (m), 1428 (m)	897 (s)	823 (m)	750 (m)	660 (vs) (C—Cl 伸缩)
5	2971 (s), 2885 (s)	1456 (m), 1420 (m)	898 (s)	823 (m)	750 (m)	566 (vs) (C—Br 伸缩)
6	3070 (s), 2880 (s), 2840 (s), 2768 (s)	1435 (m)	897 (s)		734 (m)	1278 (m) (=CH 变形) 1632 (m) (C=C 伸缩)
7	3089 (s), 3015 (s), 2890 (s)	1460 (m)	899 (s)	825 (m)	751 (m)	1286 (m) (=CH 变形) 1645 (m) (C=C 伸缩)
8	3078 (s), 3000 (s), 2953 (s), 2879 (s)	1490 (m), 1454 (m)	900 (s)		752 (m)	1295 (m) (=CH 变形) 1638 (m) (C=C 伸缩)
9	2910 (s), 2885 (s)	1470 (m), 1444 (m)	895 (s)	822 (m)	740 (m)	
10	2965 (s), 2900 (s)	1480 (m), 1452 (m)	897 (s)	821 (s)	747 (m)	
11	2935 (s), 2872 (s)	1471 (m), 1456 (m)	894 (s)	818 (w)	742 (m)	
12	2930 (s), 2885 (s)	1450 (m)	895 (s)	820 (w)	744 (m)	2289, 2223 (s) (C≡C 伸缩) 333 (m) (C—C≡C 变形)
13	2905 (s), 2882 (s)	1460 (m), 1446 (m)	893 (s)	817 (w)	739 (m)	
14	2955 (s), 2933 (s), 2905 (s), 2874 (s)	1445 (m)		826 (s)		
15	3070 (s), 2935 (s), 2915 (s), 2878 (s)	1448 (m)		800 (w)		

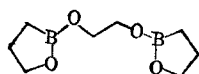


734~752 cm⁻¹ 范围内的中等强度的谱带,可能属于 1, 2-氧硼杂环戊烷的环变形振动. 这两个谱带可用于判断化合物中是否含有 1, 2-氧硼杂环戊烷结构. 另外, 化合物 **15** 虽然含有五员环, 它不同于 1, 2-氧硼杂环戊烷, 所以在 893~900 cm⁻¹ 范围内没有谱带.

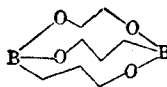
OBO 振动 化合物 **1~5**, **7**, **9** 的拉曼光谱均在 815~838 cm⁻¹ 范围内出现中等强度的谱带, 可能属于 OBO 键的变形振动. 化合物 **14** 在这个范围内有一个很强的拉曼谱带 (826 cm⁻¹), 也应归属于 OBO 的变形振动, 但与含有 1, 2-氧硼杂环戊基化合物 (**1~5**, **7**, **9**) 中的情况不同, 谱带很强. 化合物 **10** 在 821 cm⁻¹ 有一个很强的谱带, 与化合物 **14** 的情况相似. 化合物 **11~13** 的这个谱带很弱, 与化合物 **1~5**, **7**, **9** 相似.

其他振动 表 1 中还列出了与结构有关的其他特征谱带, C—H, C≡C, C=C, C—Cl, C—Br 伸缩振动, CH₃, CH₂ 和 =CH 中的 C—H 变形振动, 环辛基的环呼吸振动等.

网络状结构和互变异构问题 据核磁共振谱分析曾提出 2, 2'-烷撑二氧基-双-(1, 2-氧硼杂环戊烷) (化合物 **10~13**) 有可能形成网络状结构, 但没有得到确切的证据^[3, 4], 认为化合物 **10** 有两种可能的异构体:

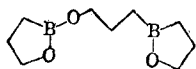


10a

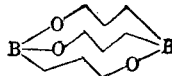


10b

化合物 **11** 也有两种可能的异构体:



11a



11b

首先, 若化合物 **10~13** 全部以网络状结构 (**10b**, **11b**) 存在, 则在他们的拉曼光谱中将不会出现 1, 2-氧硼杂环戊烷的特征谱带. 实际上, 化合物 **10~13** 均在 893~900 cm⁻¹ 范围内出现很强的特征谱带, 具有化合物 **1~9** 中 1, 2-氧硼杂环戊烷的环呼吸振动谱带的性质. 同时在 734~752 cm⁻¹ 出现的中等强度谱带可能是 1, 2-氧硼杂环戊烷的环变形振动. 所以化合物 **10~13** 必定含有 1, 2-氧硼杂环戊基. 因此可以确认化合物 **10~13** 都含有 **10a** 和 **11a** 型的环状结构, 而不是全部以网络状结构存在. 其次, 若化合物 **10~13** 全部以 **10a** 和 **11a** 型的环状结构存在, 而不含有网络状结构, 如前所述, 则表征 OBO 振动的谱带 (815~838 cm⁻¹) 应该为中等或弱谱带. 我们注意到化合物 **10** 的拉曼光谱除了在 897 cm⁻¹ 处有一个表征 1, 2-氧硼杂环戊基的强谱带之外, 在 821 cm⁻¹ 处还有一个很强的谱带. 再注意到化合物 **14** 的拉曼光谱, 在 826 cm⁻¹ 处有一个很强的谱带应归属于 OBO 振动. 化合物 **10** 的 821 cm⁻¹ 谱带的强度与化合物 **14** 的 826 cm⁻¹ 的强度相接近. 因此, 我们认为化合物 **10** 中有类似于化合物 **14** 中的与 1, 2-氧硼杂环戊基无关的 OBO 结构, 如 **11b**, 也就是说化合物 **10** 应该有网络状结构的 **10b** 存在. 由于化合物 **11~13** 在 815~838 cm⁻¹ 范围内的拉曼谱带较弱, 应属于化合物 **1~5**, **7**, **9** 中 OBO 型振动. 所以化合物 **11~13** 不具有网络状结构的 **11b**, 而只以 **11a** 型的环状结构存在.

为了进一步证明 **10b** 的存在, 我们做了化合物 **10** 的变温拉曼光谱. 当温度升高时,

897 cm^{-1} 谱带的强度增大, 821 cm^{-1} 谱带的强度减小。样品冷却到室温时, 这两个谱带的相对强度又恢复到原来的比值。因为拉曼谱带强度与分子的摩尔浓度成正比, 互变异构平衡常数 K_c 定义为互变异构体的摩尔浓度比, 所以若这两个谱带(897 和 821 cm^{-1}) 分别代表两种不同的异构体, 则它们之间的互变异构平衡常数 K_c 可以用这两个谱带的强度比表示。热力学理论证明, 在一定温度范围内互变异构平衡常数(摩尔浓度比)与绝对温度 T 有如下关系^[7,8]:

$$K_c = \frac{I_{897}}{I_{821}} \propto e^{-\frac{\Delta H^\circ}{RT}}$$

式中 K_c 是以摩尔浓度定义的互变异构平衡常数, ΔH° 是互变异构体之间的热焓差, R 是理想气体常数, T 是绝对温度。取自然对数可得

$$\ln K_c = \ln \frac{I_{897}}{I_{821}} \propto -\frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

即 $\ln(I_{897}/I_{821})$ 与绝对温度的倒数成线性关系, 数据列于表 2。因此, 我们认为化合物 **10** 不仅有 **10a** 存在, 而且还有网络状结构的 **10b** 存在, 它们处于互变异构平衡状态:

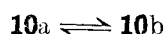


表 2 化合物 **10** 的 I_{897}/I_{821} 与温度的关系

T (K)	$-10^3/T$ (K)	I_{897}/I_{821}	$\ln(I_{897}/I_{821})$
306.16	3.27	1.02	0.016
324.24	3.08	1.05	0.050
339.86	2.94	1.14	0.134
355.36	2.81	1.19	0.167
373.56	2.68	1.23	0.205

根据谱带强度比 I_{897}/I_{821} 随温度的升高而增加, 证明在较低温度时 **10b** 较 **10a** 稳定。 $\ln K_c \sim 1/T$ 是一条直线, 可以从直线的斜率求得互变异构体之间的热焓差 ΔH° 。直线的斜率等于 $-\Delta H^\circ/R$ 。由实验数据求得的直线斜率为 $-3.15 \times 10^3 (\text{K})$ 。理想气体常数 $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 从而求得互变异构体之间的热焓差 $\Delta H^\circ = 6.03 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ 。

还应该注意到, 化合物 **10~13** 中的 1, 2-氧硼杂环戊烷开环后, 可能有两种键合方式。一种是上述的生成网络状结构式, 另一种是不同分子间相连接生成链状结构式。若属于后一种情况, 则分子量等于单分子量的整数倍。用冰点下降法测得的分子量与单分子式分子量相符。因此, 排除了生成链状结构的可能。另外, 用摩尔量计算的摩尔折射率与实验值符合得很好^[3,4], 也排除了生成链状结构的可能。

烷撑二氧基的链结构对互变异构的影响及其他化合物的互变异构的研究工作尚在进行中。

实 验

化合物的合成和物化性质均见文献 [3, 4]。激光拉曼光谱在 Jobin Yvon T-800 型激光拉曼光谱仪上记录。用 RCA-31034-04 型光电倍增管检测光信号。用 Spectra Physics 164-08 型氦离子激光器的 5145 Å 和 4880 Å 及 125 A 型氦-氖激光器的 6328 Å 为激发线。

90° 照明方式。液体样品装在玻璃毛细管内。

本所胡明慧同志代测分子量, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Köster, R.; Schomburg, G., *Angew. Chem.*, **1980**, 72, 567.
- [2] Михайлов, В. М.; Дорохов, В. А., *Изв. АН СССР, Сер. хим.* **1964**, 946; **1965**, 1661.
- [3] 丁宏勋, 周伟克, *有机化学*, **1981**, 178.
- [4] a. 周伟克, 张高益, 丁宏勋, *有机化学*, **1982**, 19.
b. 周伟克, 张高益, 丁宏勋, 第二届全国金属有机化学学术讨论会论文摘要集, 武汉大学出版社, 武汉, **1983**, 第 74 页.
- [5] Mikhailov, B. M., *Pure Appl. Chem.*, **1980**, 52, 691.
- [6] 傅桂香, 徐永珍, 周伟克, 张高益, 质谱, 即将发表.
- [7] Rosenberg, R. M., "Principles of Physical Chemistry", Oxford University Press, New York, **1977**, Chapt. 11-3.
- [8] Danils, F.; Alkerty, R. A., "物理化学"(上册), 新兴图书公司, 香港, **1979**, 第 208 页.

STUDIES ON CYCLIC AND NETWORK-LIKE ORGANOBORON COMPOUNDS

VII. RAMAN SPECTRA AND STRUCTURES OF 2, 2'-ALKYLENEDIOXY-BIS-1, 2-OXABOROLANES

ZHU ZI-YING* FANG YI-XING HE DA-JUN

ZHOU WEI-KE ZHANG GAO-YI DING HONG-XUN

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai)

ABSTRACT

Raman spectra and structures of 2, 2'-alkylenedioxy-bis-1, 2-oxaborolanes and their related compounds have been reported in this paper. The Raman band of the "ring-breathing" vibration of 1, 2-oxaborolanyl group is in the region 893 to 900 cm^{-1} . The band in the region 734 to 752 cm^{-1} is the ring deformation vibration of 1, 2-oxaborolanyl group. They are characteristic of 1, 2-oxaborolanyl group.

A strong characteristic Raman band in the region 893 to 900 cm^{-1} for compounds **10** to **13** indicates that all these compounds have structure **10a** (or **11a**) form. The bands between 815 and 838 cm^{-1} is strong for compounds **10** and **14**, but weak for compounds **11** to **13**. So we believe that compound **10** not only possesses form **10b**, but also network-like form **10b**. The absence of strong band between 815 and 838 cm^{-1} for compounds **11** to **13** means all these compounds do not have a network-like structure.

The variable temperature Raman spectra of compound **10** indicated that it may exist in two tautomeric forms, **10a** and **10b**. $\ln(I_{897}/I_{821})$ and $-1/T$ are listed in Table 2. The enthalpy difference between **10a** and **10b** is $6.03 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$.