新型 $B(C_6F_5)_3$ /芳香胺盐酸盐体系的应用研究

田冲 姜亚 Borzov Maxim 聂万丽*

(天然产物与小分子合成四川省高校重点实验室 乐山师范学院化学学院 乐山 614000)

摘要 尽管近年来有关受限路易斯酸碱对(FLPs)化学的研究受到了国内外的广泛关注,但有关芳香胺类 FLPs 的应用研究却极少涉及.设计了一种研究芳香胺类 FLPs 的新型方法,以芳香胺盐酸盐与路易斯酸三(五氟苯基)硼(BCF)组成新的反应体系,以氢化硅烷作为氢源.研究了在计量条件下一系列芳香胺盐酸盐/BCF 体系与硅烷的反应特征.与烷基胺盐酸盐/BCF 体系所不同的是,芳香胺盐酸盐/BCF 体系在溶液中与氢化硅烷反应时所形成的芳香硼氢化胺盐 $[Ar_2NH_2]^+[HBCF]^-$ 由于不稳定,在反应过程中会立即释放出氢气,并分解为芳胺和 BCF.但是,恰恰是由于硼氢化芳香胺盐分解后重新产生的 BCF,使得这类体系可用于催化反应,可作为一种新型高效的非金属催化体系用于硅烷的氯代反应.本文对在 BCF 的催化下,芳香胺盐酸盐与氢化硅烷在不同比例下反应,制备单氯或二氯代硅烷的反应过程及机理也做了详细地研究.同时,根据实际需要,可在反应结束后向反应体系中通入 HCl 气体的方法实现原料芳胺盐酸盐的重新利用,更加绿色环保.

关键词 受限路易斯酸碱对;三(五氟苯基)硼;芳香胺盐酸盐;氢化硅烷;氯代硅烷

Studies on a Novel Type of $B(C_6F_5)_3$ and Aromatic Ammonium Chloride System

Tian, Chong Jiang, Ya Borzov Maxim Nie, Wanli*

(Sichuan Province Key Laboratory of Natural Products and Small Molecule Synthesis, Chemical Department of Leshan Normal University, Leshan 614000)

Abstract Although in recent years the frustrated Lewis pairs (FLPs) reactivity towards small molecule activation has been widely concerned, the reports on the FLPs derived from aromatic amines are few. This paper describes a new facile route to the aromatic amine based FLPs starting from aromatic amine hydrochloride/tris(pentafluorophenyl)borane (BCF) as a combined active couple and hydrosilane as a source of the hydride. The reaction characteristics have been studied for a set of the stoichiometrical reactions. The difference between the alkyl amine hydrochloride/BCF and aromatic amine hydrochloride/BCF systems is that after reacting with the silanes the formed aromatic ammonium hydridoborates $[Ar_2NH_2]^+[HBCF]^-$ are not thermally stable and immediately release H_2 with formation of the corresponding amine and BCF. However, it is precisely because of this fact making this system applicable for a catalytic reaction—a novel efficient chlorination reaction of hydrosilanes, which could be considered as the first example of the nonmetal catalytic reactions of the type, with the aromatic amine hydrochloride as a function of the chlorination reagent and BCF as a catalytic activator. The chlorination products and reaction mechanism have been also explored in detail under different ratios of silanes and aromatic amine hydrochlorides. Remarkably, if required, the initial aromatic amine hydrochloride can be regenerated and recycled by a simple reaction with gaseous HCl. This makes the reaction rather attractive from the viewpoint of “green chemistry”.

Keywords frustrated Lewis pairs; tris(pentafluorophenyl)borane; aromatic ammonium chlorides; hydrosilanes; silane chlorides

1 引言

2006 年,加拿大科学家 Stephan 课题组^[1]在《Science》期刊上发表了第一篇有关 FLPs 对 H_2 等小分子的活化研究. FLPs 在温和条件下将 H_2 分子异裂活化所得到的相应硼氢化盐(如图 1 所示),在催化加氢反应中被视作重要的活性中间体,因此有关其合成、结构及

反应活性研究受到广泛关注^[2~7].研究表明,活性中间体硼氢化盐的产生及反应活性的大小会受到路易斯酸碱对之间的位阻大小、电子效应等因素的影响.这些因素之间必须相互协调才可以使氢气分子异裂活化,得到相应的氢化硼盐.目前文献已报道的由大位阻取代的三取代烷基磷或芳基磷作为路易斯碱与硼烷组成对 H_2 分子具有活化作用的路易斯酸碱对的种类较多,而满足这

* E-mail: niewl126@126.com

Received July 4, 2015; published August 4, 2015.

Project support by the Foundation of Sichuan Provincial Department of Education (No. 15ZA0279), Foundation of Leshan Science and Technology plan (No. 14GZD010)

项目受四川省教育厅资助科研项目(No. 15ZA0279)和乐山市科技计划项目(No. 14GZD010)资助.

些条件的有机胺与硼烷的数量却非常有限,主要集中在由 2,2,6,6-四甲基哌啶(TMP)所组成的分子内或分子间 FLPs 体系中^[8~12].

图 1 FLPs 对氢气的活化

Figure 1 Activation of H₂ by FLPs

近些年,我们实验室对受限路易斯酸碱对化学进行过较多的研究^[13].发现在常温常压下,以有机胺盐酸盐代替常规 FLPs 体系中的烷基胺路易斯碱,与路易斯酸三(五氟苯基)硼(BCF)所组成的新的反应体系,在以氢化硅烷替代氢气作为氢源时,是一种制备烷基胺类硼氢化胺盐的新型高效的方法.如图 2 所示,这种新型烷基胺盐酸盐/BCF 体系在制备硼氢化胺盐时,对烷基胺的种类几乎没有限制,可制备各种伯、仲、叔胺类硼氢化物.该体系并且在催化氢化反应也表现出了独特的反应活性^[14~17].

图 2 BCF/烷基胺盐酸盐体系与硅烷的反应

Figure 2 Reaction of BCF/alkyl ammonium chloroborates with silanes

虽然早在 2003 年, Roesler 和 Piers 就预测了芳香胺类受限路易斯酸碱对,如二苯基胺硼烷,图 3 所示,能作为“储氢装置”在加热条件下或化学反应过程中释放出氢气,并重新产生二苯基胺基硼烷^[18].但是,实际上该二苯基胺硼烷首先不能活化氢气,即便是通过其他手段原位产生的氢化产物也会在低温下立刻释放出氢气.因此到目前为止有关芳香胺类有机胺 FLPs 化学的研究报道极少.

图 3 芳香胺类 FLPs 对氢气的活化

Figure 3 Activation of H₂ by aromatic amine based FLPs

本文则是基于课题组研究烷基胺盐酸盐体系的方法,展开的对芳香胺盐酸盐/BCF 所组成的新的反应体系的研究.并发现该体系以氢化硅烷作为还原剂,以芳香胺盐酸盐作为氯代试剂,BCF 作为催化剂,在温和条件下可将氢化硅烷氯代,是一种新型非金属催化制备单氯或二氯硅烷的新方法.

2 结果与讨论

2.1 芳香胺盐酸盐/BCF 体系与硅烷的反应研究

芳香胺盐酸盐可通过向溶解有二苯基胺或苯基甲基胺的二氯甲烷溶液中通入干燥的 HCl 气体搅拌反应来制备.

图 4 所示是在计量反应条件下,芳香胺盐酸盐/BCF 体系与硅烷的反应.其反应特征与烷基胺盐酸盐/BCF 体系之间既有相似之处,也有不同.与烷基胺盐酸盐/BCF 体系相似的是:首先,胺盐酸盐与 BCF 在反应溶剂中形成相应的氯代硼胺盐 $[\text{Ar}_2\text{NH}_2]^+[\text{ClBCF}]^-$,然后与氢化硅烷发生氯代反应,氯代硼胺盐被转化成了相应的硼氢化胺盐 $[\text{Ar}_2\text{NH}_2]^+[\text{HBCF}]^-$;但所不同的是,由于所生成的硼氢化芳香胺盐不稳定,在反应过程中会立即释放出氢气,常温下分离不到相应的硼氢化胺盐化合物,因此该芳香胺盐酸盐/BCF 体系不能像烷基胺盐酸盐/BCF 体系用于氢化还原反应.但是,恰恰是由于硼氢化芳香胺盐分解后重新产生的 BCF,使得这类体系可用于催化反应,可作为一种新型的非金属催化体系用于硅烷的氯代反应.而烷基胺盐酸盐/BCF 体系所形成的硼氢化胺盐常温下非常稳定,因此不具有这一反应特征.

图 4 BCF/芳香胺盐酸盐体系与氢化硅烷的反应

Figure 4 Reaction of BCF/aromatic ammonium chlorides with silanes

图 5 所示是 BCF 催化的氯代反应.在催化量的路易斯酸 BCF 作用下,芳香胺盐酸盐与氢化硅烷的氯代反应.芳香胺盐酸盐通常不溶解于氘代试剂中,当加入 BCF 后,会观察到明显的气体产生,且盐酸盐不断溶解减少.反应在常温常压下进行 2~12 h,可制备相应的单氯或二氯代硅烷化合物.

图 5 BCF 催化的芳香胺盐酸盐与氢化硅烷的氯代反应

Figure 5 BCF catalyzed hydrosilane chlorination reaction with aromatic amine hydrochlorides

表 1 中列出了对 5 种不同氢化硅烷的氯代反应研究数据.这五种氢化硅烷分别属于伯、仲、叔硅烷:苯硅烷、二苯基硅烷、三苯基硅烷、三乙基硅烷以及三乙氧基硅烷.氯代反应的研究通常是在惰性气体保护下,以氘代氯仿为溶剂、BCF 为催化下,与二苯基胺盐酸盐进

行反应. 氢核磁共振跟踪反应显示, 氢化硅烷的单氯代反应通常在 2 h 内硅烷转化率可达到 70% 以上, 而二氯代反应或与叔硅烷的反应一般需要 12 h.

表 1 催化的硅烷氯代反应

Table 1 Catalytic chlorination of hydrosilanes

Silane	Ratio ^a	Product	Time/h	Conversion ^b /%
1 PhSiH ₃	1 : 1	PhSiH ₂ Cl	2	75
2 PhSiH ₃	1 : 2	PhSiHCl ₂	12	72
3 Ph ₂ SiH ₂	1 : 1	Ph ₂ SiHCl	2	77
4 Ph ₂ SiH ₂	1 : 2	Ph ₂ SiCl ₂	12	70
5 Ph ₃ SiH	1 : 1	Ph ₃ SiCl	2	68
6 Et ₃ SiH	1 : 1	Et ₃ SiCl	12	80
7 (EtO) ₃ SiH	1 : 1	(EtO) ₃ SiCl	12	72

^a Silane : Amine hydrochloride molar ratio; ^b Reactions typically performed on 0.1 mmol scale in 0.5 mL of CDCl₃ with 5 mol% of catalyst under room temperature (capillary insert containing C₆Me₆ used as Internal standard).

2.2 硅烷氯代反应研究

由于氯代硅烷在有机合成中可作为高活性羟基和胺基官能团的保护试剂而受到广泛应用^[19,20]. 通常文献中所报道的氯代硅烷的制备方法一般都存在一定局限性, 需要较高的反应温度、较长的反应时间、使用价格昂贵金属催化剂或有毒性的化合物作为氯化试剂^[21-23].

以路易斯酸 BCF 作为催化剂, 催化芳胺盐酸盐与硅烷反应制备氯代硅烷的方法, 是一种新型的非金属催化反应. 我们对 BCF 催化的苯硅烷与二苯胺盐酸盐 Ph₂NH•HCl 的反应进行了详细的研究. 如图 6 所示, 发现当苯硅烷与二苯胺盐酸盐反应以 1 : 1(物质的量比)的条件进行时, 反应开始时在氢核磁共振谱 δ 5.24 处所观察到的 $^1J_{\text{Si-H}}=236$ Hz 单峰, 对应于单氯代苯硅烷(**3**); 随着反应的进行, 在 δ 5.80 处会观察到一个较明显的 $^1J_{\text{Si-H}}=268$ Hz 的单峰, 核磁共振数据及气质分析表明该峰对应于单氯代硅烷与二苯胺的进一步脱氢产物氯代硅胺(**4**); 当在反应中再加入等量的二苯胺盐酸盐时, 即当苯硅烷与二苯胺盐酸盐以 1 : 2(物质的量比) 反应进

图 6 BCF 催化下二苯胺盐酸盐与苯硅烷的氯代反应

Figure 6 BCF catalyzed phenylsilane chlorination reaction with diphenylamine hydrochlorides

行时, 在氢核磁共振谱中对应于 δ 5.97 处的 $^1J_{\text{Si-H}}=290$ Hz 单峰, 是化合物 **3** 及 **4** 进一步转化的二氯代苯基硅烷(**5**)的硅氢质子信号峰; 在二苯胺盐酸盐大大过量的条件下只观察到二氯代苯基硅烷(**5**)生成, 没有三取代氯硅烷产物.

同样条件下, 甲基苯胺盐酸盐 PhMeNH•HCl 在相同的反应条件下, 但在反应过程中并没有观察到类似的氯代硅烷化合物(**4**)生成. 另一方面, 反应原料芳胺盐酸盐, 可在反应结束后向反应体系中通入 HCl 气体, 使反应产物芳香胺重新转化成芳香胺盐酸盐从反应体系中析出, 分离后可实现原料的重新利用, 更加绿色环保.

3 结论

本文所设计的新型芳香胺盐酸盐/BCF 体系与硅烷的反应, 为制备芳香胺类硼氢化物[Ar₂NH₂]⁺[HBCF]⁻提供了一种简便方法. 通过对芳香胺结构的调整, 将有可能有效地控制其对氢气的释放, 并实现其作为储氢材料的价值. 同时, 以路易斯酸 BCF 作为催化剂, 催化芳胺盐酸盐与硅烷的氯代反应成果为拓展基于芳香胺类 FLPs 的应用领域研究提供了新的思路. 这些也是我们小组今后需要继续深入探索的课题.

4 实验部分

本实验的所有操作都是在无水无氧条件下进行的. 所有反应溶剂及试剂均在氮气保护下经过干燥除水处理.

4.1 二苯胺盐酸盐或苯甲胺盐酸盐的制备

分别将 5 mL 二苯胺或苯甲胺和 10 mL CH₂Cl₂ 加入双颈瓶中, 搅拌下, 通入干燥的 HCl 气体, 室温搅拌反应 5 h. 在反应过程中大部分的盐酸盐会沉淀析出, 通过无水无氧方法过滤、CH₂Cl₂ 洗涤 3 次、真空抽滤干燥过夜可得到较纯净的盐酸盐.

4.2 单氯代苯硅烷的制备

在氩气保护下, 将 20.5 mg (0.1 mmol) 二苯胺盐酸盐加入氩代氯仿中, 然后加入 5.10 mg (0.01 mmol) 三(五氟苯基)硼、10.8 mg (0.1 mmol) 苯硅烷, 室温反应 2 h, 硅烷的转化产率 75%. 结构表征数据如下: ¹H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl₃): 5.24 (s, $J_{\text{Si-H}}=236$ Hz, SiH).

4.3 二氯代苯硅烷的制备

在氩气保护下, 将 41.0 mg (0.2 mmol) 二苯胺盐酸盐加入氩代氯仿中, 然后加入 5.10 mg (0.01 mmol) 三(五氟苯基)硼、10.8 mg (0.1 mmol) 苯硅烷, 室温反应 2 h, 硅烷的转化产率 72%. 结构表征数据如下: ¹H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl₃): 5.97 (s, $J_{\text{Si-H}}=290$ Hz, SiH).

4.4 单氯代二苯基硅烷的制备

在氩气保护下, 将 20.5 mg (0.1 mmol) 二苯胺盐酸

盐加入氘代氯仿中, 然后加入 5.10 mg (0.01 mmol) 三(五氟苯基)硼、18.4 mg (0.1 mmol) 二苯基硅烷, 室温反应 2 h, 硅烷的转化产率 77%. 结构表征数据如下: ^1H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 5.75 (s, $J_{\text{Si-H}}=236$ Hz, SiH); ^{29}Si NMR (79.5 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : -5.6.

4.5 二氯代二苯基硅烷的制备

在氩气保护下, 将 41.0 mg (0.2 mmol) 二苯胺盐酸盐加入氘代氯仿中, 然后加入 5.10 mg (0.01 mmol) 三(五氟苯基)硼、18.4 mg (0.1 mmol) 二苯基硅烷, 室温反应 12 h, 硅烷的转化产率 70%. 结构表征数据如下: ^{29}Si NMR (79.5 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 1.8.

4.6 氯代三苯基硅烷的制备

在氩气保护下, 将 20.5 mg (0.1 mmol) 二苯胺盐酸盐加入氘代氯仿中, 然后加入 5.10 mg (0.01 mmol) 三(五氟苯基)硼、26.0 mg (0.1 mmol) 三苯基硅烷, 室温反应 12 h, 硅烷的转化产率 68%.

4.7 氯代三乙基硅烷的制备

在氩气保护下, 将 41 mg (0.2 mmol) 二苯胺盐酸盐加入氘代氯仿中, 然后加入 5.10 mg (0.01 mmol) 三(五氟苯基)硼、11.6 mg (0.1 mmol) 三乙基硅烷, 室温反应 12 h, 硅烷的转化产率 72%. 结构表征数据如下: ^1H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 1.26 (t, $J=7.3$ Hz, CH_3), 4.05~3.85 (m, CH_2).

References

- [1] Welch, G. C.; San Juan, R. R.; Masuda, J. D.; Stephan, D. W. *Science* **2006**, *314*, 1124.
- [2] Welch, G. C.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880.
- [3] Spies, P.; Erker, G.; Kehr, G.; Bergander, K.; Fraeohlich, R.; Grimme, S.; Stephan, D. W. *Chem. Commun.* **2007**, *47*, 5072.
- [4] Chen, D. J.; Wang, Y.; Klankermayer, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 9475.
- [5] Stephan, D. W.; Erker, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 46.
- [6] Liu, Y.-B.; Du, H.-F. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 771. (刘勇兵, 杜海峰, 化学学报, **2014**, *72*, 771.)
- [7] Feng, X.-Q.; Du, H.-F. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 6959.
- [8] Focante, F.; Mercandelli, P.; Sironi, A.; Resconi, L. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 170.
- [9] Millot, N.; Santini, C. C.; Fenet, B.; Basset, J. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3328.
- [10] Sumerin, V.; Schulz, F.; Atsumi, M.; Wang, C.; Nieger, M.; Leskelae, M.; Repo, T.; Pykkoe, P.; Rieger, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14117.
- [11] Sumerin, V.; Schulz, F.; Nieger, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6001.
- [12] Schulz, F.; Sumerin, V.; Heikkinen, S.; Pedersen, B.; Wang, C.; Atsumi, M.; Leskelae, M.; Repo, T.; Pykkoe, P.; Petry, W.; Rieger, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20245.
- [13] Xu, Y.-Y.; Li, Z.; Borzov, M.; Nie, W.-L. *Prog. Chem.* **2012**, *24*(8), 1526. (徐莹莹, 李钊, Borzov Maxim, 聂万丽, 化学进展, **2012**, *24*(8), 1526.)
- [14] Hu, X.; Tian, C.; Borzov, M.; Nie, W.-L. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 1025. (胡茜, 田冲, Borzov Maxim, 聂万丽, 化学学报, **2015**, *73*, 1025.)
- [15] Tian, C.; Borzov, M. V.; Liu, Q. *CN104262374*, **2015**. [*Chem. Abstr.* **2015**, *162*, 219382]. (聂万丽, 田冲, Borzov, M. V., 刘芹, 专利申请号 CN201410415316.7, **2014**.)
- [16] Nie, W.-L.; Tian, C.; Borzov, M. V.; Hu, X. *CN104258904*, **2015**. [*Chem. Abstr.* **2015**, *162*, 209551]. (聂万丽, 田冲, Borzov, M. V., 胡茜, 专利申请号 CN201410415003.1, **2014**.)
- [17] Nie, W.-L.; Tian, C.; Borzov, M. V.; Jiang, Y. *CN104230975*, **2014**. [*Chem. Abstr.* **2014**, *162*, 123052]. (聂万丽, 田冲, Borzov, M. V., 姜亚, 专利申请号 CN201410415290.6, **2014**.)
- [18] Roesler, R.; Piers, W. E.; Parvez, M. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 218.
- [19] Cunico, R. F.; Bedell, L. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4797.
- [20] Khalafi-Nezhad, A.; Alamdari, R. F.; Zekri, N. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 7503.
- [21] Kunai, A.; Sakurai, T.; Toyoda, E.; Ishikawa, M. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *15*, 2478.
- [22] Kunai, A.; Ohshita, J. *Organometallics* **2003**, *22*, 686.
- [23] Ferreri, C.; Costantino, C.; Romeo, R.; Chatgililoglu, C. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1197.

(Cheng, F.)