

铜参与的碳硼烷锂盐与炔基锂的交叉偶联反应: “一锅法”合成
C-炔基邻碳硼烷衍生物

卞德乾 聂永* 苗金玲 王亚峰 张振伟

(济南大学化学化工学院 山东省氟化学化工材料重点实验室 济南 250022)

摘要 室温下氯化亚铜参与的邻碳硼烷双锂盐 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 的自偶联反应, 除了生成预期产物邻碳硼烷(2), 还生成少量由邻碳硼烷锂盐和(为邻碳硼烷 $o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ 锂化反应而引入的)过量丁基锂交叉偶联的产物 1-丁基邻碳硼烷(4)和 1,2-二丁基邻碳硼烷(5), 而氯化亚铜参与的邻碳硼烷、端炔、丁基锂的反应体系能够“一锅法”合成炔基邻碳硼烷(产率 33~62%)。化合物 5 可由碳硼烷双锂盐与过量的 1-溴丁烷反应获得(产率 84.6%)。对化合物 5 与炔基碳硼烷衍生物通过核磁共振(^1H , ^{13}C , ^{11}B)、红外光谱、质谱以及单晶 X 射线衍射(5)等手段进行了结构表征, 并对其可能的生成机理进行了探讨。

关键词 碳硼烷; 簇状化合物; 有机锂; 炔烃; 交叉偶联

Copper(I)-Mediated Cross-Coupling Reaction of Carboranyl-lithium with Alkynyllithium: One-Pot Synthesis of C-Alkynyl-*o*-carboranes

Bian, Deqian Nie, Yong* Miao, Jinling Wang, Yafeng Zhang, Zhenwei

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong Provincial Key Laboratory of Fluorine Chemistry and Chemical Materials, University of Jinan, Jinan 250022)

Abstract In the copper(I)-mediated homocoupling reaction of dilithio-*o*-carborane $\text{Li}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ at room temperature, the expected product 1,1'-bis(*o*-carborane) (2), the unexpected compounds 1-butyl-*o*-carborane (4) and 1,2-dibutyl-*o*-carborane (5) were obtained, the latter two being formed by the cross-coupling reaction of *o*-carboranyllithium with *n*-butyllithium (introduced for the lithiation of *o*-carborane $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$). Based on this finding, the CuCl-mediated one-pot synthesis of C-alkynyl-*o*-carborane derivatives (yield 33%~62%) involving *o*-carborane, terminal alkynes and *n*-butyllithium was developed. It was found that the product distribution varied with the amount of *n*-BuLi and CuCl utilized. Compound 5 was separately prepared in a good yield (84.6%) via the reaction of dilithio-*o*-carborane with excess 1-bromobutane at reflux for 23 h. The structural characterization of compound 5 and the C-alkynyl-*o*-carboranes were carried out by means of NMR, IR, MS and single-crystal X-ray diffraction (5). The possible mechanism for the formation of the cross-coupling products is also discussed.

Keywords carborane; cluster compounds; organolithium; alkynes; cross-coupling

金属参与(催化)的 C—C (C—X)偶联反应在功能化合物的合成中具有极其重要的应用。偶联反应不仅可以发生在亲核试剂和亲电试剂之间发生, 在亲核试剂之间也能发生, 特别是两种不同的亲核试剂在过渡金属催化下也可以发生偶联反应, 即所谓过渡金属催化的氧化交叉偶

联(oxidative cross coupling)反应, 关于此方面的研究最近已有综述^[1]发表。据我们所知, 有机硼、有机锌、有机镁以及有机锡试剂等都已此类反应报道, 但不同的有机锂试剂之间的氧化交叉偶联反应报道较少^[2], 尽管有机锂试剂在不同条件下的自偶联(homocoupling)^[3]反应

* E-mail: chm_niey@ujn.edu.cn; Tel.: 86-531-82767937; Fax: 86-531-82767367

Received February 3, 2013; revised March 10, 2013; published online April 9, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20702020) and the Natural Science Foundation of Shandong Province (No. ZR2010BM020).

国家自然科学基金(No. 20702020)及山东省自然科学基金(No. ZR2010BM020)资助项目。

以及与其它(金属)有机试剂的交叉偶联反应也已有一些研究^[4].

另一方面, 碳硼烷簇合物化学^[5]自 20 世纪 60 年代兴起之后, 发展十分迅速, 在生物医药^[6]、催化合成^[7]、功能材料^[8]等诸多领域具有潜在应用前景, 成为人们感兴趣的研究领域. 在众多的碳硼烷化合物中二碳代-闭式-十二硼烷(根据两个碳原子的相对位置, 其三种异构体分别为邻、间、对碳硼烷)具有很高的化学、热和氧化稳定性, 成为碳硼烷化学的主要研究对象, 尤其是相对易于合成的邻碳硼烷(**1**, *o*-carborane, 图 1)是研究最深入的体系. 由于碳和硼的电负性差异, 邻碳硼烷分子中的 C—H 键具有部分酸性, 在强碱性试剂(如 *n*-BuLi)作用下可发生去质子化反应, 得到的碳硼烷单锂盐和双锂盐都是十分有用的合成子, 可作为较强的亲核试剂进一步发生转化, 得到相应的碳硼烷衍生物.

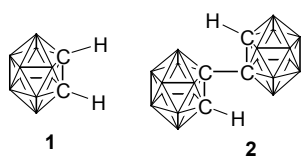


图 1 邻碳硼烷(**1**)和 1,1'-联邻碳硼烷(**2**)的结构(未标记的顶点均为 BH)

Figure 1 Structures of *o*-carborane (**1**) and 1,1'-bis(*o*-carborane) (**2**) (unmarked vertices are all BH)

尽管碳硼烷衍生物的制备方法有多种, 碳上直接取代的炔基邻碳硼烷衍生物的合成报道很少. 十硼烷 $B_{10}H_{14}$ 的路易斯碱加合物 $B_{10}H_{12}L_2$ ($L=CH_3CN, Et_2S$)与丁二炔或 1,4-二苯基-1,3-丁二炔反应分别得到乙炔基邻碳硼烷(产率 35%)^[9a]和 1-苯乙炔基-2-苯基邻碳硼烷(产率 33%)^[9b], 由碳硼烷锂盐或亚铜中间体与炔基溴反应也可以生成炔基碳硼烷(产率 60%~74%)^[10]. 这些合成路线都需要回流条件.

根据文献[11]报道, 邻碳硼烷锂盐 $Li_2C_2B_{10}H_{10}$ 在 CuCl 参与下发生自偶联反应, 生成 1,1'-联邻碳硼烷(**2**, 图 1). 鉴于联邻碳硼烷 **2** 的有趣结构和反应性^[12], 我们最近重复了 **2** 的合成反应. 出乎意料的是, 除了得到预期产物 **2** 以外, 同时分离得到少量邻碳硼烷衍生物 1-丁

基邻碳硼烷(**4**)及 1,2-二丁基邻碳硼烷(**5**). 化合物 **4** 和 **5** 显然是碳硼烷锂盐与体系中存在的(过量)丁基锂在铜盐参与下交叉偶联的产物. 进一步的研究表明, 在类似条件下, 碳硼烷锂盐与炔基锂也能发生交叉偶联反应, 在温和条件下直接生成较不易得的炔基碳硼烷产物. 本文对分离得到的炔基邻碳硼烷产物进行了结构表征, 并对其形成机理进行了探讨.

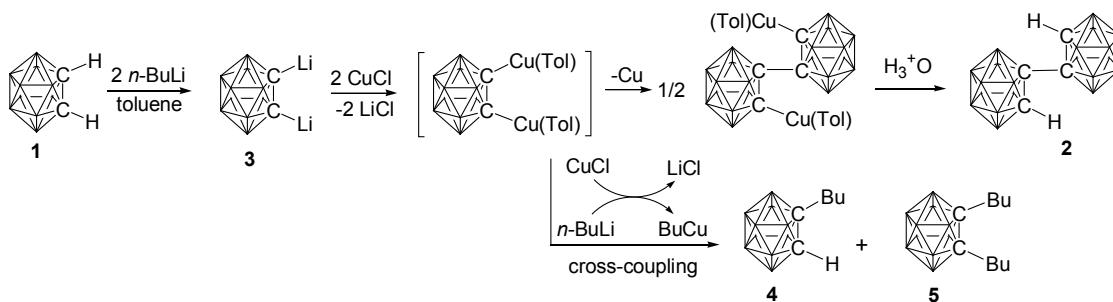
1 结果与讨论

1.1 丁基碳硼烷的形成和表征

我们根据谢作伟等^[11]发展的方法, 以甲苯作溶剂, 通过碳硼烷锂盐在氯化亚铜参与下的偶联反应, 得到联碳硼烷 **2** (Scheme 1). 在该类反应中, 为保证邻碳硼烷能够充分锂化得到邻碳硼烷双锂盐(**3**), 一般使用相对于邻碳硼烷 2.2 倍量左右的丁基锂. 淬灭反应后对粗产物仔细地分离, 在预期产物 **2** 之外, 还得到少量丁基取代的邻碳硼烷产物, 即 1-丁基邻碳硼烷(**4**)和 1,2-二丁基邻碳硼烷(**5**) (Scheme 1). 化合物 **4** 已有文献[13]报道, 一般以十硼烷的乙腈加合物 $B_{10}H_{12}(CH_3CN)_2$ 与 1-己炔反应^[13a]或碳硼烷单锂盐与溴(氯)代正丁烷反应^[13b,c]合成. 而化合物 **5** 虽有文献[13c]提及(在合成 **4** 的过程中同时生成), 却一直没有纯品的结构表征数据.

为了进一步核实实验结果, 我们通过邻碳硼烷双锂盐(**3**)和 1-溴丁烷(过量)的反应, 以较高产率(84.6%)获得了产物 **5**. 值得指出的是, 在该反应中, 当 1-溴丁烷的用量为碳硼烷锂盐的两倍或稍多时, **5** 的产率仅为 30~50%, 而当大大过量(7 倍)时能得到更高的产率.

化合物 **5** 通过红外光谱、核磁共振、质谱以及 X 射线单晶衍射等手段进行了结构表征. 我们对分离得到的 **2**^[11]和 **4**^[13b]也通过核磁共振等手段进行了鉴定, 结果与文献一致. 这里只对化合物 **5** 的表征情况进行讨论. 化合物 **5** 的 $^{11}B\{^1H\}$ NMR 谱显示两组峰(δ -4.8, -10.7), 积分面积比为 2:3, 说明 **5** 为双取代邻碳硼烷且分子骨架结构对称性较高; 其 1H NMR 谱在 δ 2.1~2.2 有一多重峰, 可归属为与碳硼烷笼直接相连的丁基的亚甲基氢信号, 由于受碳硼烷笼的影响, 两个氢所处环境不同而



Scheme 1

表现为多重峰; EI-MS 给出了 m/z 255(基峰), 可以归属为 $[M^+ - 1]$, 且其同位素分布正确。

通过化合物 **5** 的己烷溶液溶剂挥发获得了适合 X 射线衍射的无色晶体, 其晶体数据和结构精修参数见表 1, 部分键长、键角分别列于表 2 和表 3, 其分子结构见图 1。

5 的分子结构显示, 整个分子关于经过 B1B4B5B7 的平面对称。由于两个丁基的位阻效应, **5** 的骨架碳碳

键长为 1.674(5) Å, 比 o -C₂B₁₀H₁₂ (**1**) 中的骨架碳碳键长 [1.629(6) Å]^[14] 稍长。扭角 C(2B)-C(1)-C(1)[#]-C(2B)[#] 为 0.0(4)°, 表明这四个原子共面。另外, 丁基碳链上 C(2B) 位置呈现部分无序[C(2B)及 C(2A)两个位置, 占有率均为 50%]。化合物 **5** 的分子间没有明显的相互作用。

我们在不同条件下研究了这一偶联反应, 联碳硼烷 **2** 的分离产率为 50%~64%。加 2.2 倍量丁基锂锂化, 加入 2.5 倍 CuCl 反应, 以较好产率获得 **2** 及少量的 **4** 和

表 1 化合物 **5** 的晶体数据及结构精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement parameters for compound **5**

Empirical formula	C ₁₀ H ₂₈ B ₁₀	F(000)	552.0
Formula weight	256.42	Crystal size/mm ³	0.41 × 0.35 × 0.11
Temperature/K	293(2)	2θ range for data collection/(°)	5.04~52.74
Crystal system	Orthorhombic	Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -17 ≤ k ≤ 16, -19 ≤ l ≤ 20
Space group	<i>Pnma</i>	Reflections collected	6636
<i>a</i> /Å	7.7220(6)	Independent reflections	1837 [<i>R</i> (int)=0.0375]
<i>b</i> /Å	13.8241(11)	Data/restraints/parameters	1837/78/97
<i>c</i> /Å	16.143(2)	Goodness-of-fit on F ²	1.057
Volume/Å ³	1723.3(3)	Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.0801, <i>wR</i> ₂ =0.2345
<i>Z</i>	4	Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ =0.1435, <i>wR</i> ₂ =0.2847
ρ _{calc} /(mg·mm ⁻³)	0.988	Largest diff. peak/hole/(e·Å ⁻³)	0.19/-0.18
μ/mm ⁻¹	0.046		

表 2 化合物 **5** 的部分键长(Å)^a

Table 2 Selected bond lengths (Å) for compound **5**

C(1)—C(1) [#]	1.674(5)	C(1)—C(B)	1.614(6)	B(2)—B(3)	1.745(5)	B(4)—B(6)	1.751(5)
C(1)—B(3)	1.699(4)	C(1)—C(A)	1.540(6)	B(2)—B(6)	1.764(5)	B(4)—B(7)	1.741(8)
C(1)—B(4)	1.720(6)	B(1)—B(3)	1.755(4)	B(2)—B(7)	1.757(6)	B(6)—B(7)	1.767(5)
C(1)—B(5)	1.700(5)	B(1)—B(5)	1.762(6)	B(3)—B(5)	1.751(4)	B(2)—B(2) [#]	1.758(6)
C(1)—B(6)	1.683(5)	B(1)—B(2)	1.748(5)	B(3)—B(6)	1.741(5)		

^a 对称操作码#: *x*, -*y*+1/2, *z*.

表 3 化合物 **5** 的部分键角(°)

Table 3 Selected bond angles (°) for compound **5**

C(1) [#] —C(1)—B(3)	109.95(14)	C(2B)—C(1)—B(3)	119.7(3)	C(1)—B(4)—B(7)	105.4(3)
C(1) [#] —C(1)—B(4)	60.88(13)	C(2B)—C(1)—B(4)	125.6(3)	B(7)—B(4)—B(6)	60.8(2)
C(1) [#] —C(1)—B(5)	60.50(12)	B(2B)—(1)—B(3)	59.76(19)	C(1)—B(5)—B(3)	58.94(16)
C(1) [#] —C(1)—B(6)	110.42(15)	B(2)—B(1)—B(5)	107.5(3)	C(1)—B(6)—B(2)	105.9(2)
B(3)—C(1)—B(4)	112.3(3)	B(6)—B(3)—B(1)	108.6(3)	C(1)—B(6)—B(3)	59.46(18)
B(3)—C(1)—B(5)	62.0(2)	C(1)—B(4)—C(1) [#]	58.2(3)	C(1)—B(3)—B(1)	106.2(2)
C(2B)—C(1)—C(1) [#]	111.4(2)	C(1)—B(4)—B(6)	58.00(18)	C(1)—B(3)—B(5)	59.0(2)

^a 对称操作码#: *x*, -*y*+1/2, *z*.

表 4 碳硼烷锂盐与丁基锂反应中反应物的量及产物分布

Table 4 The amount of the reactants and product distribution in the reaction of *o*-carboranyl lithium and *n*-BuLi

Entry	1/mmol	<i>n</i> -BuLi/mmol	CuCl/mmol	Isolated yield/%			
				1	2	4	5
1	4.0	8.8	10.0	2.6	63.6	9.4	4.4
2 ^a	2.75	5.5	6.9	19.2	56.7	4.4	—
3 ^a	3.3	6.6	8.4	14.9	50.2	1.5	—
4 ^b	2.0	8.8	5.0	80.6	—	5.5	2.7
5	2.0	8.8	8.9	—	53.2	25.8	11.7

^a SiO₂ 淬灭反应; ^b 水淬灭反应。

5, 并回收少量 1(表 4, Entry 1); 加 2 倍量丁基锂锂化, 加入 2.5 倍 CuCl 反应, 2 产率中等, 其它碳硼烷产物只有 4, 并未分离得 5, 同时回收部分 1(表 4, Entries 2, 3); 当加入 4.4 倍量丁基锂锂化, 加入 2.5 倍量的 CuCl 反应, 发现 2 的生成量很少, 仅得到少量 4 和 5, 并大量回收 1(表 4, Entry 4), 这说明形成足够的有机铜中间体对交叉偶联产物的生成非常关键; 而当加入 4.4 倍量丁基锂锂化, 加入 4.5 倍量 CuCl 反应, 分离得到 2、较多的 4 和 5(表 4, Entry 5).

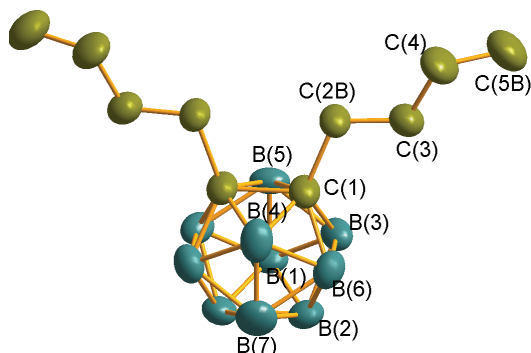


图 1 化合物 5 的分子结构(氢原子未画出)

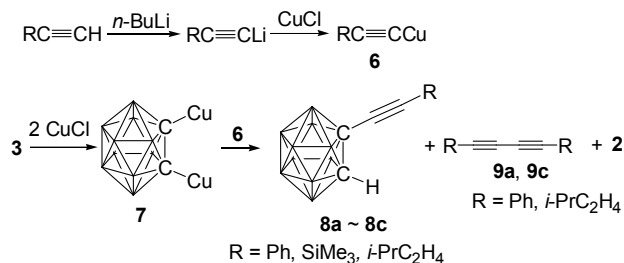
Figure 1 Molecular structure of compound 5

Hydrogen atoms are omitted for clarity; The C(2) atom is disordered and only one of the two positions is shown. Ellipsoids are drawn at the 30% probability.

2.2 炔基碳硼烷的合成和表征

为了进一步探索上述铜参与的有机锂试剂的交叉偶联反应的适用范围, 我们研究了类似条件下双锂盐 3 与炔基锂的反应. 结果表明, 氯化亚铜参与的邻碳硼烷、端炔、丁基锂体系能够“一锅法”合成较不易得的炔基碳硼烷产物(Scheme 2).

首先以苯乙炔为端炔对反应条件进行优化, 分别以甲苯、四氢呋喃、乙醚作溶剂, 氯化亚铜或碘化亚铜参与反应(表 5). 当 1: 苯乙炔: 丁基锂: 亚铜盐以 1: 2: 4: 4 的物质的量比反应, 若亚铜盐为碘化亚铜, 甲苯或乙醚作溶剂, 反应分离得到交叉偶联产物单取代 1-苯乙炔基邻碳硼烷(8a), 但产率较低(表 5, Entries 1, 2), 同时得到炔烃自偶联产物 9a, 并回收大量邻碳硼烷(1); 若亚铜盐改为氯化亚铜, 8a 的产率明显提高(表 5, Entries 3, 4), 炔烃自偶联产物 9a 产率也有增加, 而回收的邻碳硼烷(1)更少. 以 THF 作溶剂, 8a 的产率很低, 同时回收较多邻碳硼烷(1, 表 5, Entry 5). 由此可见表 5 中 Entry 4 的条件, 得到 8a 的产率最高. 上述按 1: 苯乙炔物质的量比为 1: 2, 但并未得到双取代的碳硼烷产物, 而只有单取代产物 8a. 从反应产率及试剂用量考虑, 减少丁基锂及端炔的用量. 以 1: 苯乙炔: 丁基锂: 氯化亚铜为 1: 1: 3: 3 的物质的量比反应, 同样得到 8a,



Scheme 2

表 5 “一锅法”合成炔基碳硼烷反应物的量(mmol)及产物分布^a

Table 5 The amount of the reactants and product distribution in the one-pot synthesis of alkynylcarboranes

Entry	1/mmol	BuLi/mmol	Solvent	CuCl/mmol	CuI/mmol	RC≡CH	Isolated yield/%			
							8	9	1	2
1	2.2	8.8	Toluene	—	8.8	4.6	6.9	—	79.2	—
2	2.2	8.8	Et ₂ O	—	8.9	4.4	6.5	10.3	36.0	—
3	2.2	8.8	Toluene	8.8	—	4.8	39.1	8.5	33.1	—
4	2.2	8.8	Et ₂ O	8.8	—	4.5	61.6	28.8	11.1	—
5	2.2	6.6	THF	6.6	—	2.2	4.5	—	68.2	—
6	2.2	6.6	Et ₂ O	6.6	—	2.2	49.2	23.1	17.4	—
7	3.3	9.9	Et ₂ O	9.9	—	3.3	40.5	22.6	13.9	—
8	2.2	4.4	Et ₂ O	4.4	—	2.2	21.1	34.9	26.5	—
9 ^c	2.2	6.6	Et ₂ O	6.6	—	2.2	33.0	—	32.2	3.2
10 ^d	2.2	6.6	Et ₂ O	6.6	—	2.2	44.1	16.3	24.0	2.5

^a 除非特别说明, R=Ph, 相应交叉偶联产物为 8a; 8 的产率按 1 的用量计算, 9 的产率按炔烃用量计算. ^c R=SiMe₃. ^d R=i-PrC₂H₄.

产率也可以达到中等(表 5, Entries 6, 7); 进一步减少丁基锂和 CuCl 用量, 以 **1**: 苯乙炔: 丁基锂: 氯化亚铜为 1: 1: 2: 2 的比例反应, 也可以得到 **8a**, 但产率有所降低(表 5, Entry 8). 上述反应中均未分离得到碳硼烷自偶联产物 **2**.

以乙醚作溶剂, **1**: 端炔: 丁基锂: 氯化亚铜为 1: 1: 3: 3 的比例反应, 改换三甲基硅基乙炔(表 5, Entry 9)及 5-甲基-1-己炔(表 5, Entry 10)为端炔, 同样得到相应的单取代炔基碳硼烷衍生物, 产率分别为 33.0% (**8b**)及 44.1% (**8c**), 同时分离得到少量 **2**, 但没有分离得到炔烃自偶联产物 **9b**, 仅得到少量 **9c**, 同时有部分 **1** 回收(表 5). Zakharkin 等^[10a]报道了 **8a**(元素分析)和 **8b**(元素分析、红外、拉曼、核磁氢谱)的部分表征数据, 我们对产物 **8** 通过红外、核磁(¹B{¹H}, ¹H, ¹³C)以及 EI-MS 进行了表征(见辅助材料).

1.3 炔基碳硼烷的形成机理

在生成 **4/5** 和 **8** 的反应体系中, 分别存在邻碳硼烷双锂盐(**3**)/丁基锂以及碳硼烷双锂盐(**3**)/炔基锂两种亲核试剂. 在铜盐存在下, 两种亲核试剂分别发生了交叉偶联反应生成相应的产物. 在 **4** 和 **5** 生成的同时可能也生成了丁基锂自偶联的产物辛烷, 但我们没有对此进行进一步检测. 如 Schemes 1 和 2 所示, 在反应过程中, 如谢作伟等^[11]发现的碳硼烷锂盐先经金属交换生成碳硼烷铜中间体一样, 有机锂试剂经金属交换生成的炔基铜中间体 **6** 与碳硼烷铜中间体 **7** 发生交叉偶联反应生成炔基碳硼烷, 也生成相应的自偶联产物 **2** 和 **9**.

过渡金属参与的(氧化)交叉偶联反应的一个重要问题是选择性^[1]. 由于丁基锂以及炔基锂的活性比碳硼烷锂盐高(邻碳硼烷体系碳上取代时笼体表现吸电子性, 而当硼上取代时表现供电子性^[5,15]), 体系中加入氯化亚铜后炔基锂优先与其反应, 生成相应的炔基亚铜中间体, 只有当氯化亚铜有剩余, 才会与碳硼烷锂盐反应生成碳硼烷亚铜中间体. 所以当体系中的炔基锂较多时, 就会抑制碳硼烷锂盐的自偶联反应, 导致生成的联碳硼烷 **2** 的量减少, 并一定程度上促进了交叉偶联反应的进行. 可能由于第一个炔基对第二个炔基的引入造成了一定的影响, 导致交叉偶联反应以单取代产物为主.

反应中仅有少量炔烃自偶联产物 **9** 和更少量的碳硼烷偶联产物 **2**, 可能是由于炔基锂及炔基铜的活性均高于相应的碳硼烷金属试剂, 也可能是由于反应中当场生成的金属铜的促进. 最近报道了无外加氧化剂、化学计量纳米铜粒子促进的端炔自偶联反应合成 1,3-丁二炔衍生物^[16], 但其作用机理尚不明确. 另外, 铜-沸石^[17]、二氧化钛负载的纳米铜粒子^[18]或(空气中)CuCl-吡啶^[19]催化的端炔自偶联也有非常好的效果.

一般而言, 过渡金属参与的氧化交叉偶联反应需要外加氧化剂的参与. 如锰催化的格氏试剂间的交叉偶联反应, 氧化剂可以为 O₂^[20]; 钯催化下以醋酸铜作氧化剂可使惰性的 *N*-乙酰吡啶化合物和苯发生交叉偶联反应^[21]. 在已报道的不同的有机锂试剂之间的交叉偶联反应中也普遍使用氧气、硝基苯等作氧化剂^[2]. 在我们的反应中, 并没有额外加入氧化剂, 这或许说明亚铜参与的有机锂试剂的交叉偶联反应有一定的特殊性. 反应中也可能存在微量的氧, 作为氧化剂而引发了有机金属试剂的交叉偶联反应, 但可能不占优势.

2 结论

我们报道了亚铜盐参与的有机锂试剂(碳硼烷锂盐与丁基锂/炔基锂)之间的交叉偶联反应, 对分离得到的碳硼烷产物进行了结构表征, 并对交叉偶联的机理进行了探讨. 正如最近的综述文献^[1]所言, 更好的选择性仍是此类反应需要解决的一个重要问题. 关于有机锂试剂交叉偶联反应的范围和应用性, 有待于进一步进行研究.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

反应在氩气氛下, 采用标准 Schlenk 操作技术进行. 熔点用 SGW X-4 显微熔点仪测定, 温度未校正. 红外光谱(溴化钾压片法)用 Perkin Elmer Spectrum One 傅里叶变换红外光谱仪测试, 在 400~4000 cm⁻¹ 范围内录谱. 核磁共振分析用 Bruker Avance III 400 MHz 核磁谱仪完成, 以四甲基硅烷(TMS)为内标(¹H)或 BF₃·OEt₂ 为外标(¹B). 低分辨和高分辨质谱分别由中国科学院上海有机化学研究所(Agilent 5973N MSD 质谱仪)和山东大学药学院(Agilent 6890 气相色谱仪-Micromass GCT 高分辨气质联用仪)完成.

丁基锂(2.2 mol/L in hexane)、苯乙炔(98%)、三甲基硅基乙炔(98%)以及 5-甲基-1-己炔(98%)购自阿法埃莎(天津)公司; 乙醚、四氢呋喃、正己烷、甲苯等溶剂均为市售分析纯. 反应所用溶剂乙醚、四氢呋喃及甲苯在使用前加入金属钠干燥, 在高纯氮保护下回流, 以二苯甲酮作指示剂, 待体系变蓝后蒸出使用; 氯化亚铜参照文献^[22]方法并稍做改进制备, 由硫酸铜在氯化钠存在下用亚硫酸钠还原得到.

3.2 晶体结构测试

选取大小为 0.41 mm×0.35 mm×0.11 mm 的晶体, 在 Oxford Diffraction Gemini E X 射线单晶衍射仪上, 用石墨单色化的 Mo K α ($\lambda=0.71073$ Å)辐射, 在 293(2) K 下 ω 扫描方式收集衍射数据. 在 5.04°到 52.74°范围内,

收集到 6636 个衍射数据, 其中独立衍射 1837 个. 在 Olex2^[23]界面下, 结构解析由 ShelXS^[24]程序通过直接法完成, 结构精修由 ShelXL^[24]晶体学软件包通过最小二乘法完成. 非氢原子由差值傅里叶方法确定, 并进行各向异性精修, 所有的氢原子采用理论加氢方式确定, 并进行各向同性精修. CCDC(存储号 888256)包含化合物 **5** 的晶体学数据, 该数据可通过 www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif 从剑桥晶体学数据中心(the Cambridge Crystallographic Data Centre)免费获得.

3.3 合成反应

3.3.1 氯化亚铜参与的 1,2-二丁基碳硼烷(**5**)的生成反应

将邻碳硼烷(578 mg, 4.0 mmol)溶解在 30 mL 干燥的甲苯中, 在冰水浴冷却下滴加 *n*-BuLi (2.2 mol/L in hexane, 4.0 mL, 8.8 mmol), 得白色浑浊体系. 在冰水浴中搅拌 50 min, 再在室温下反应 90 min, 得白色沉淀. 加入氯化亚铜(1005 mg, 10.0 mmol), 反应体系立即变为黑色浑浊, 在油浴中(25 °C)反应 72 h. 加入 4 mol/L 的盐酸 15 mL 淬灭反应. 分液, 水相用乙醚萃取(30 mL×3), 合并有机相, 用无水硫酸镁干燥. 有机相过滤, 旋蒸, 得青褐色固体, 用柱层析分离(洗脱剂为正己烷), 分别得 **2**^[11] ($R_f=0.36$, 364 mg, 产率 63.6%), **4**^[13b] ($R_f=0.45$, 75 mg, 产率 9.4%)和 **5**, 并回收少量邻碳硼烷 **1** (15 mg, 2.6%). **5**: 白色固体, $R_f=0.65$, 45 mg, 产率 4.4%. m.p. 73~76 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 2.10~2.20 (m, 4H, CH₂), 1.50~2.90 (br, BH), 1.50~1.60 (m, 4H, CH₂), 1.30~1.40 (m, 4H, CH₂), 0.92 (t, $J=7.3$ Hz, 6H, CH₃); ¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) δ : -4.8 (4B), -10.7 (6B); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 79.8, 77.2, 34.8, 31.7, 22.4, 13.6; IR (KBr) ν : 2963 (s), 2933 (m), 2783 (m), 2610 (B—H, s), 2568 (B—H, s), 1467 (m), 1111 (w), 1032 (m), 946 (w), 730 (m) cm⁻¹; EI-MS (70 eV) m/z (%): 255 [$M-1$]⁺, 100; HRMS (EI) calcd for C₁₀H₂₈¹¹B₁₀ 258.3122, found 258.3135.

3.3.2 碳硼烷双锂盐与溴丁烷生成 1,2-二丁基碳硼烷(**5**)的反应

取邻碳硼烷(292 mg, 2.0 mmol)置于 Schlenk 瓶中, 加 25 mL 干燥的乙醚, 搅拌得无色溶液, 冰水浴冷却下滴加 *n*-BuLi (2.2 mol/L in hexane, 2.0 mL, 4.4 mmol), 滴加完毕, 得淡黄色浑浊体系. 保持冰水浴条件 30 min, 再在室温(20 °C)反应 1.5 h. 在冰盐浴冷却(-14 °C)下滴加 *n*-BuBr (677 mg, 4.9 mmol), 滴加过程无明显变化. 保持冰盐浴 1 h, 加油浴(35 °C)回流反应 14 h, 补加 *n*-BuBr (860 mg, 6.3 mmol), 反应 6 h 后, 再补加 *n*-BuBr (453 mg, 3.3 mmol), 继续反应 3 h. 加水 5 mL 淬灭反应,

分液, 水相用乙醚萃取(20 mL×3), 合并有机相, 用无水硫酸镁干燥, 过滤, 旋蒸浓缩, 得黄色固体, 粗产物经柱层析分离(洗脱剂为正己烷), 得 **5**(白色固体, 433 mg, 产率 84.6%).

3.3.3 苯乙炔基邻碳硼烷(**8a**)的合成

将邻碳硼烷(317 mg, 2.2 mmol)及苯乙炔(475 mg, 4.8 mmol)溶解在 25 mL 干燥的甲苯中, 冰水浴冷却下滴加 *n*-BuLi (2.2 mol/L in hexane, 4.0 mL, 8.8 mmol), 得白色浑浊体系. 搅拌 30 min, 再在室温下(29 °C)反应 30 min. 冰水浴冷却, 加入氯化亚铜(885 mg, 8.8 mmol), 所得黑色浑浊在室温下(29 °C)反应 14 h, 逐渐变为棕色浑浊, 用 TLC 跟踪反应. 加入 10 mL 盐酸(3 mol/L)淬灭反应, 分液, 水相用乙醚萃取(30 mL×3), 合并有机相, 用无水硫酸镁干燥. 过滤, 洗涤, 旋蒸, 得棕黑色固体. 经硅胶柱层析分离(洗脱剂为正己烷), 得 **8a**^[10a]和 **9a**^[25] ($R_f=0.45$, 无色针状晶体, 41 mg, 8.5%), 并回收 **1** (105 mg, 33.1%). **8a**: $R_f=0.53$, 淡黄色油状物(210 mg, 39.1%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.50~7.30 (m, 5H, CH_{arom}), 3.96 (s, 1H, C_{cage}H), 3.60~1.60 (br, 10H, BH); ¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) δ : -2.1 (1B), -3.7 (1B), -9.0 (2B), 10.0 (4B), 13.0 (2B); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 132.5, 130.1, 128.7, 120.0, 83.1, 79.0, 63.2, 61.6; IR (KBr) ν : 3068 (C_{cage}—H, m), 2599 (B—H, s), 2235 (m), 1491 (m), 1063 (m), 755 (s) cm⁻¹; EI-MS (70 eV) m/z (%): 244 ([M]⁺, 100), 243 ([$M-1$]⁺, 72).

3.3.4 三甲基硅基乙炔基邻碳硼烷(**8b**)的合成

将邻碳硼烷(316 mg, 2.2 mmol)及三甲基硅基乙炔(214 mg, 2.2 mmol)溶解在 30 mL 干燥的乙醚中, 在冰水浴冷却下滴加 *n*-BuLi (2.2 mol/L in hexane, 3.0 mL, 6.6 mmol), 得黄色浑浊体系. 在冰水浴下搅拌 30 min, 再在室温下(25 °C)反应 40 min. 在冰水浴冷却下加入氯化亚铜(662 mg, 6.6 mmol), 反应体系迅速变为黑色浑浊, 在室温下(25 °C)反应 4.5 h, TLC 检测反应过程. 加入 10 mL 3 mol/L 的盐酸淬灭反应. 分液, 水相用乙醚萃取(30 mL×3), 合并有机相, 用无水硫酸镁干燥. 过滤, 洗涤, 旋蒸, 经硅胶柱层析分离(洗脱剂为正己烷), 得 **8b**^[10a], **2**(白色固体, 10 mg, 3.2%)和 **1**(白色固体, 102 mg, 32.2%). **8b**: $R_f=0.80$, 无色油状物(174 mg, 33.0%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 3.86 (s, 1H, C_{cage}H), 3.40~1.60 (br, 10H, BH), 0.17 (s, 9H, CH₃); ¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) δ : -2.2 (1B), -3.8 (1B), -9.0 (2B), 10.2 (4B), 13.1 (2B); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 97.7, 85.4, 63.1, 61.1, -0.5; IR (KBr) ν : 3078 (C_{cage}—H, m), 2963 (m), 2603 (B—H, s), 2580 (s), 2188 (w), 1253 (s), 846 (s), 761 (m) cm⁻¹; EI-MS (70 eV) m/z (%): 240 ([M]⁺,

8), 225 ($[M-CH_3]^+$, 100).

3.3.5 1-(5-甲基-1-己炔基)邻碳硼烷(**8c**)的合成

将邻碳硼烷(317 mg, 2.2 mmol)及 5-甲基-1-己炔(216 mg, 2.2 mmol)溶解在 30 mL 干燥的乙醚中, 在冰水浴冷却下滴加 *n*-BuLi (2.2 mol/L in hexane, 3.0 mL, 6.6 mmol), 得黄色浑浊体系。在冰水浴下搅拌 40 min, 再在室温下(27 °C)反应 30 min。在冰水浴冷却下加入氯化亚铜(660 mg, 6.6 mmol), 反应体系迅速变为黑色浑浊, 在室温条件下(27 °C)反应 4 h, TLC 跟踪反应。加入 10 mL 3 mol/L 的盐酸淬灭反应。分液, 水相用乙醚萃取(30 mL×3), 合并有机相, 用无水硫酸镁干燥。过滤, 洗涤, 旋蒸, 经硅胶柱层析分离(洗脱剂为正己烷), 得 **8c**, **9c**^[16] ($R_f=0.55$, 淡黄色油状物, 34 mg, 16.3%), **2** (白色固体, 8 mg, 2.5%), 并回收碳硼烷 **1** (76 mg, 23.9%)。 **8c**: $R_f=0.69$, 无色油状物(231 mg, 44.1%)。 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 3.82 (s, 1H, C_{cage}-H), 2.16 (t, $J=7.4$ Hz, 2H, CH₂CH₂), 1.70~1.60 (m, 1H), 1.38 (q, $J=7.3$ Hz, 2H, CH₂CH₂CH), 0.89 (d, $J=6.4$ Hz, 6H, CH₃); ¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) δ : -2.3 (1B), -4.5 (1B), -9.3 (2B), -10.2 (4B), -13.2 (2B); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 81.2, 74.8, 63.2, 61.9, 36.7, 27.5, 22.2, 16.5; IR (KBr) ν : 3072 (C_{cage}-H, m), 2958 (s), 2935 (m), 2871 (m), 2601 (B-H, s), 2253 (m), 1468 (m), 755 (s) cm⁻¹; EI-MS (70 eV) m/z (%): 237 ($[M-1]^+$, 5), 223 ($[M-CH_3]^+$, 100); HRMS (EI) calcd for C₈H₁₉¹¹B₁₀ $[M-CH_3]^+$ 225.2417, found 225.2466.

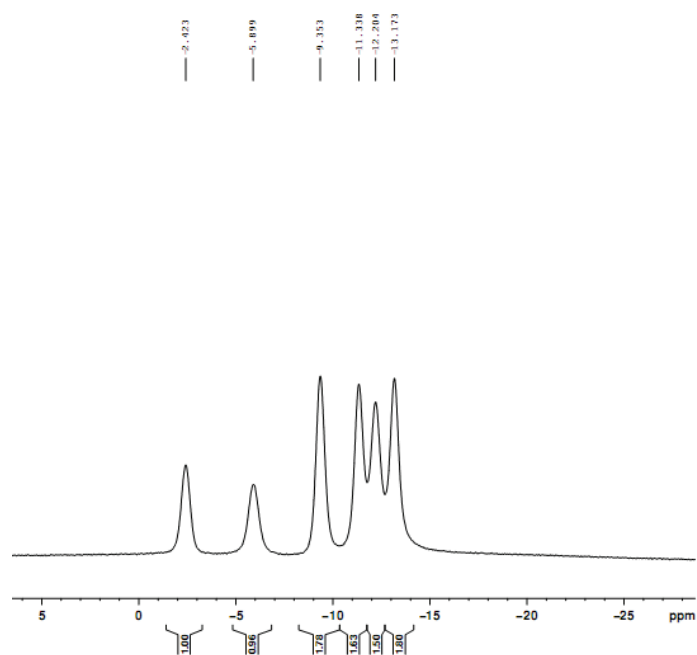
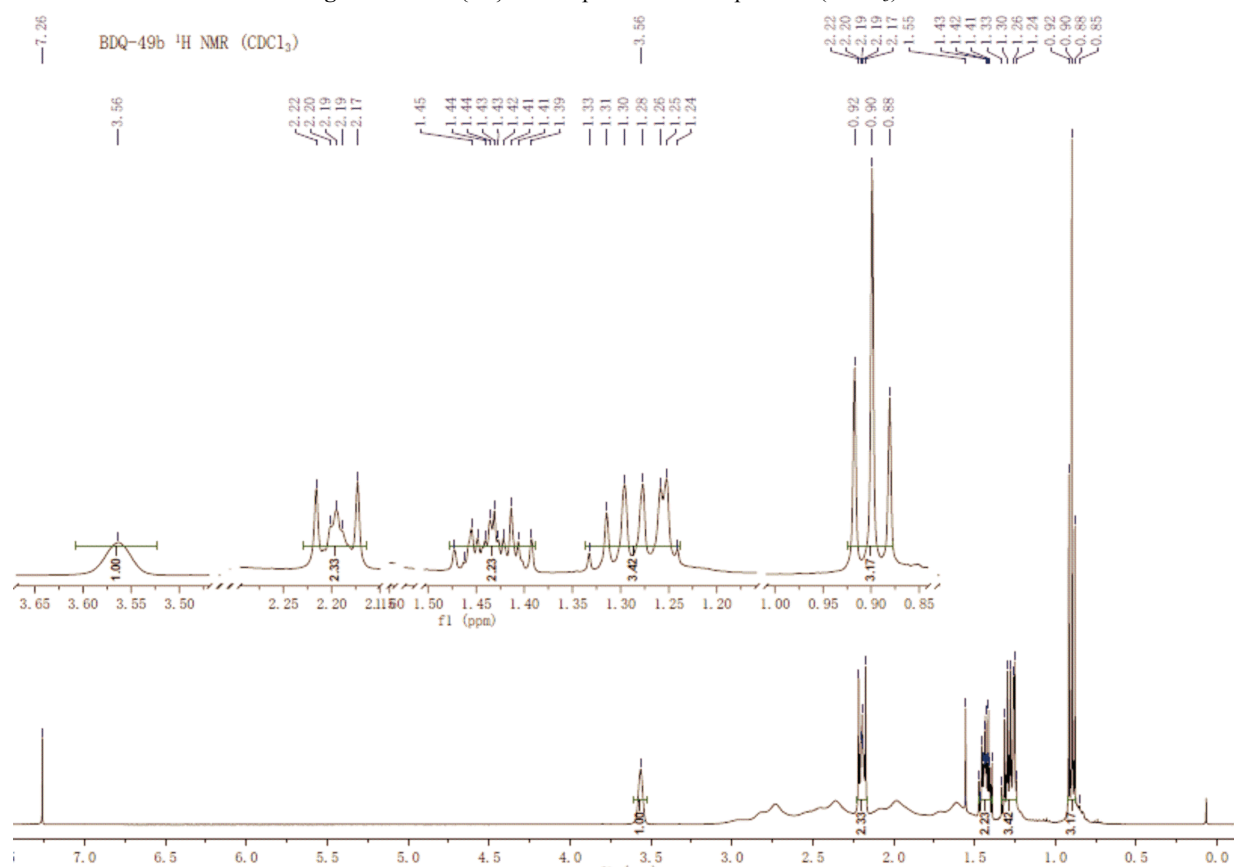
辅助材料(Supporting Information) 化合物 **2**, **4**, **5**, **8a**~**8c** 的表征谱图。这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

References

- [1] (a) Liu, C.; Zhang, H.; Shi, W.; Lei, A.-W. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1780.
(b) Shi, W.; Liu, C.; Lei, A.-W. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2761.
(c) Li, B.-J.; Shi, Z.-J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5588.
- [2] (a) Lipshutz, B. H.; Kayser, F.; Maullin, N. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 815.
(b) Falck, J. R.; Mekonnen, B.; Yu, J.-R.; Lai, J.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6096.
(c) West, S. P.; Bisai, A.; Lim, A. D.; Narayan, R. R.; Sarpong, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11187.
(d) Surry, D. S.; Spring, D. R. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 218, and References therein.
(e) Jeffrey, J. L.; Bartlett, E. S.; Sarpong, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 2194.
- [3] For examples, see: (a) Walborsky, H. M.; Banks, R. B.; Banks, M. L. A.; Duraisamy, M. *Organometallics* **1982**, *1*, 667.
(b) Nagaki, A.; Uesugi, Y.; Tomida, Y.; Yoshida, J. *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 1064.
(c) Fallon, T.; Willis, A. C.; Rae, A. D.; Paddon-Row, M. N.; Sherburn, M. S. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2133.
- [4] For examples, see: (a) Dubbaka, S. R.; Kienle, M.; Mayr, H.; Knochel, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 9093.
(b) Cahiez, G.; Duplais, C.; Buendia, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 6731.
(c) Dunst, C.; Kienle, M.; Knochel, P. *Synthesis* **2010**, 2313.
(d) Wang, Z.-L.; Zhao, L.; Wang, M.-X. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9418.
- [5] Grimes, R. N. *Carboranes*, 2nd ed., Academic Press, Oxford, **2011**.
- [6] (a) Valliant, J. F.; Guenther, K. J.; King, A. S.; Morel, P.; Schaffer, P.; Sogbein, O. O.; Stephenson, K. A. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *232*, 173.
(b) Armstrong, A. F.; Valliant, J. F. *Dalton Trans.* **2007**, 4240.
(c) Scholz, M.; Hey-Hawkins, E. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7035.
(d) Issa, F.; Kassiou, M.; Rendina, L. M. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5701.
- [7] (a) Douvris, C.; Ozerov, O. V. *Science* **2008**, *321*, 1188.
(b) Reed, C. A. *Chem. Commun.* **2005**, 1669.
(c) Grimes, R. N. *Carboranes*, 2nd ed., Academic Press, Oxford, **2011**, Chapter 15.
(d) Bauer S.; Hey-Hawkins, E. in *Boron Science, New Technologies and Applications*, Ed.: Hosmane, N. S., CRC Press, Boca Raton, **2011**, pp. 529~578.
- [8] (a) Grimes, R. N. *Carboranes*, 2nd ed. Academic Press, Oxford, **2011**, Chapter 17.
(b) Vöge, A.; Gabel, D. In *Boron Science: New Technologies and Applications*, Ed.: Hosmane, N. S., CRC Press, Boca Raton, **2011**, pp. 295~318.
(c) Dash, B. P.; Satapathy, R.; Maguire, J. A.; Hosmane, N. S. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1955.
- [9] (a) Dupont, J. A.; Hawthorne, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1643.
(b) Clegg, W.; Coult, R.; Fox, M. A.; Gill, W. R.; Hugh MacBride, J. A.; Wade, K. *Polyhedron* **1993**, *12*, 2711.
- [10] (a) Zakharkin, L. I.; Kovderov, A. I.; Ol'shevskaya, V. A. *Russ. Chem. Bull.* **1986**, *35*, 1260.
(b) Zakharkin, L. I.; Kovderov, A. I. *Russ. Chem. Bull.* **1976**, *25*, 1593.
(c) Johnson, S. E.; Gomez, F. A.; Hawthorne, M. F.; Thorne, K. J.; MacKenzie, J. D. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 113.
- [11] Ren, S.; Xie, Z. *Organometallics* **2008**, *27*, 5167.
- [12] Bian, D.-Q.; Nie, Y.; Miao, J.-L. *J. Liaocheng Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **2012**, *25*(4), 30 (in Chinese).
(卜德乾, 聂永, 苗金玲, 聊城大学学报(自然科学版), **2012**, *25*(4), 30.)
- [13] (a) Zakharkin, L. I.; Ponomarenko, A. A.; Okhlobystin, O. Y. *Russ. Chem. Bull.* **1964**, *13*, 2107.
(b) Gomez, F. A.; Hawthorne, M. F. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1384.
(c) Viñas, C.; Benakki, R.; Teixidor, F.; Casabo, J. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3844.
- [14] Davidson, M. G.; Hibbert, T. G.; Howard, J. A. K.; Mackinnon, A.; Wade, K. *Chem. Commun.* **1996**, 2285.
- [15] Spokoiny, A. M.; Machan, C. W.; Clingerman, D. J.; Rosen, M. S.; Wiester, M. J.; Kennedy, R. D.; Stern, C. L.; Sarjeant, A. A.; Mirkin, C. A. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 590.
- [16] Nador, F.; Fortunato, L.; Moglie, Y.; Vitale, C.; Radivoy, G. *Synthesis* **2009**, 4027.
- [17] Kuhn, P.; Alix, A.; Kumarraja, M.; Louis, B.; Pale, P.; Sommer, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 423.
- [18] Alonso, F.; Melkonian, T.; Moglie, Y.; Yus, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2524.

- [19] Zheng, Q.; Hua, R.; Wan, Y. *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, *24*, 314.
- [20] Cahiez, G.; Duplais, C.; Buendia, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 6731.
- [21] Stuart, D. R.; Fagnou, K. *Science* **2007**, *316*, 1172.
- [22] Han, G.-D. *Synthetic Organic Chemistry*, Petrochemical Industry Press, Beijing, **1977**, p. 115 (in Chinese).
(韩广甸等编译, 有机制备化学, 石油化学工业出版社, 北京, **1977**, 上卷, p. 115.)
- [23] Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.
- [24] Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112.
- [25] Batsanov, A. S.; Collings, J. C.; Fairlamb, I. J. S.; Holland, J. P.; Howard, J. A. K.; Lin, Z.; Marder, T. B.; Parsons, A. C.; Ward, R. M.; Zhu, J. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 703.

(Li, L.; Lu, Z.)

图 S3 化合物 4 的 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR 谱(CDCl_3)Figure S3 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of compound 4 (CDCl_3)图 S4 化合物 4 的 ^1H NMR 谱(CDCl_3)Figure S4 ^1H NMR spectrum of compound 4 (CDCl_3)

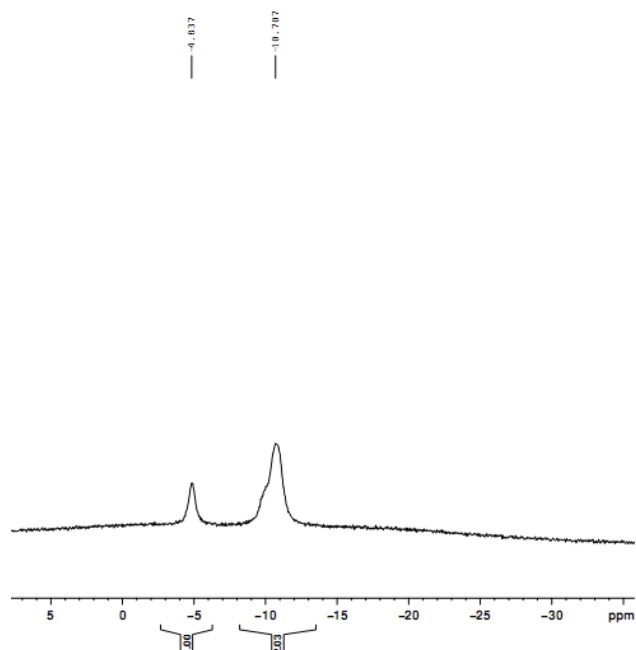


图 S5 化合物 **5** 的 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR 谱(CDCl_3)
Figure S5 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of compound **5** (CDCl_3)

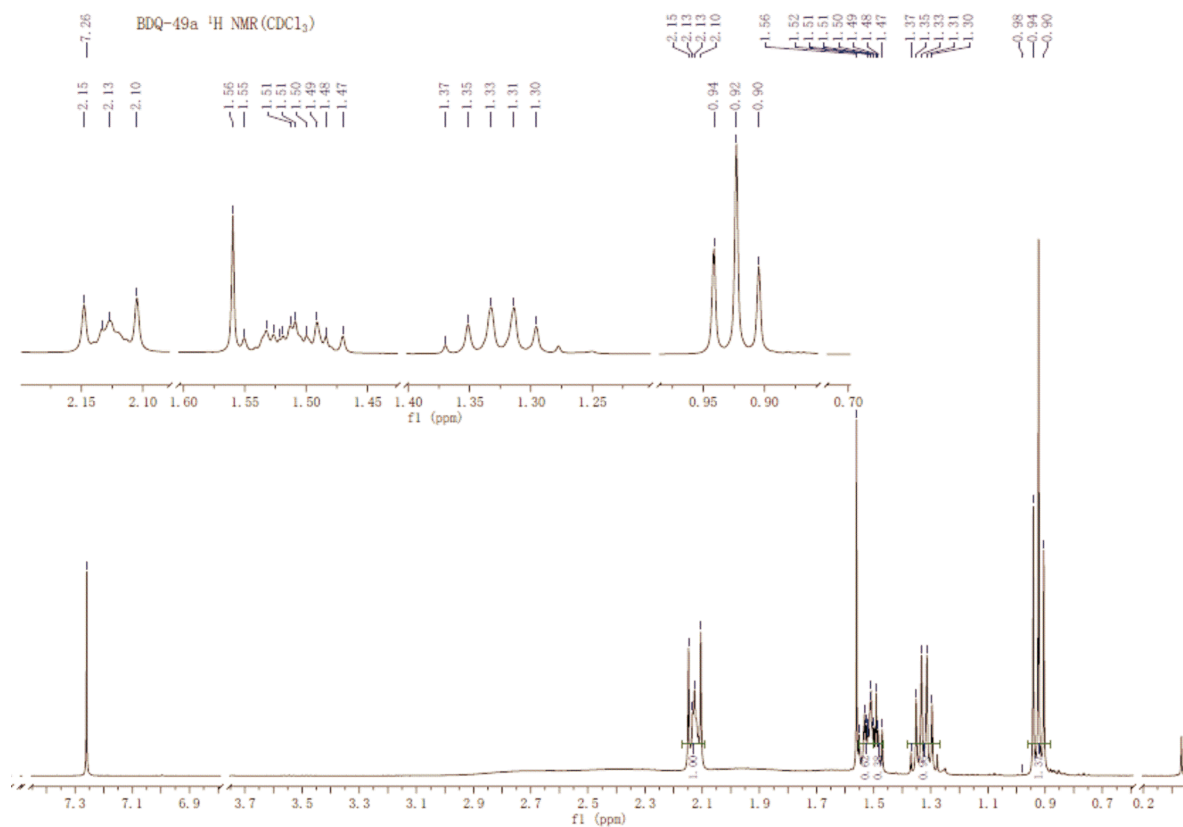


图 S6 化合物 **5** 的 ^1H NMR 谱(CDCl_3)
Figure S6 ^1H NMR spectrum of compound **5** (CDCl_3)

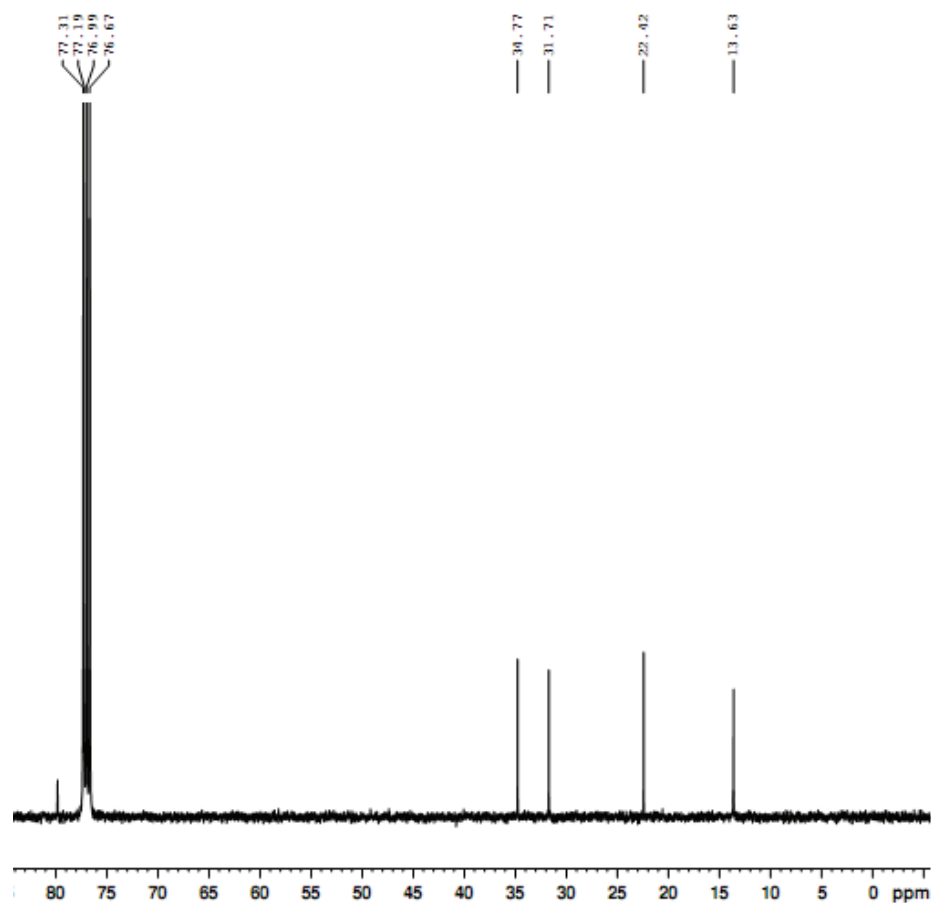
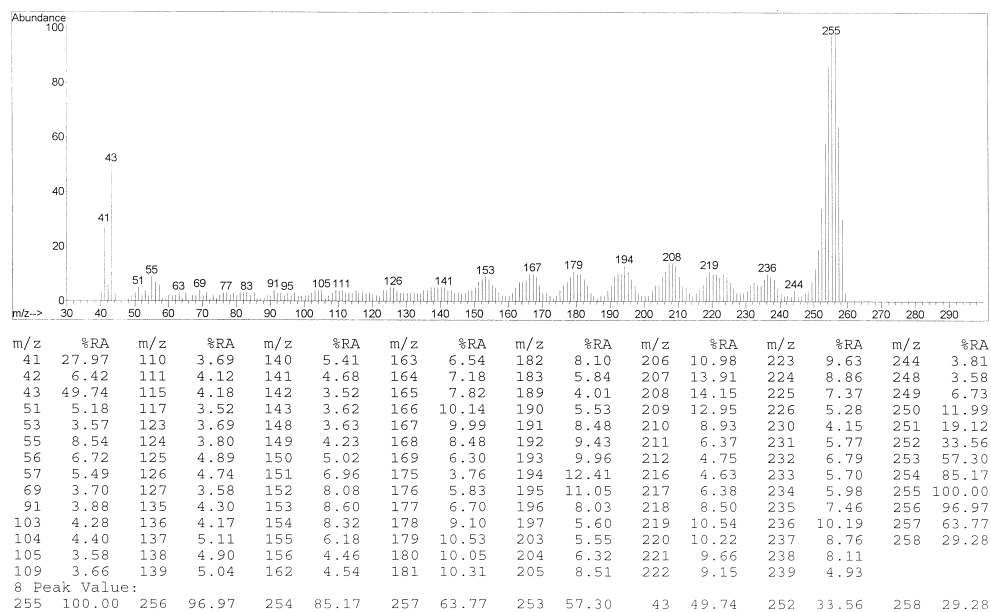
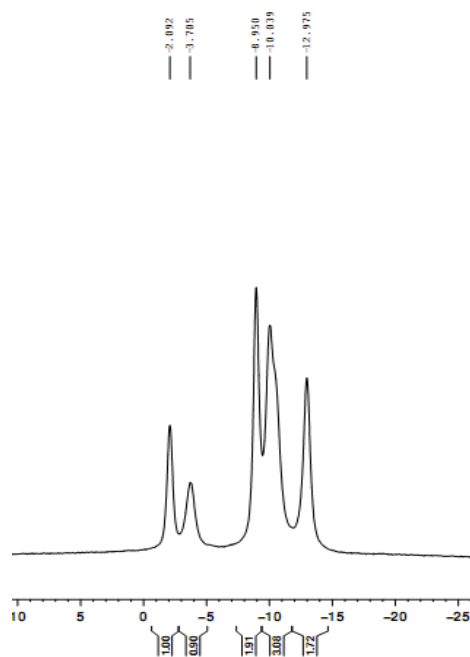
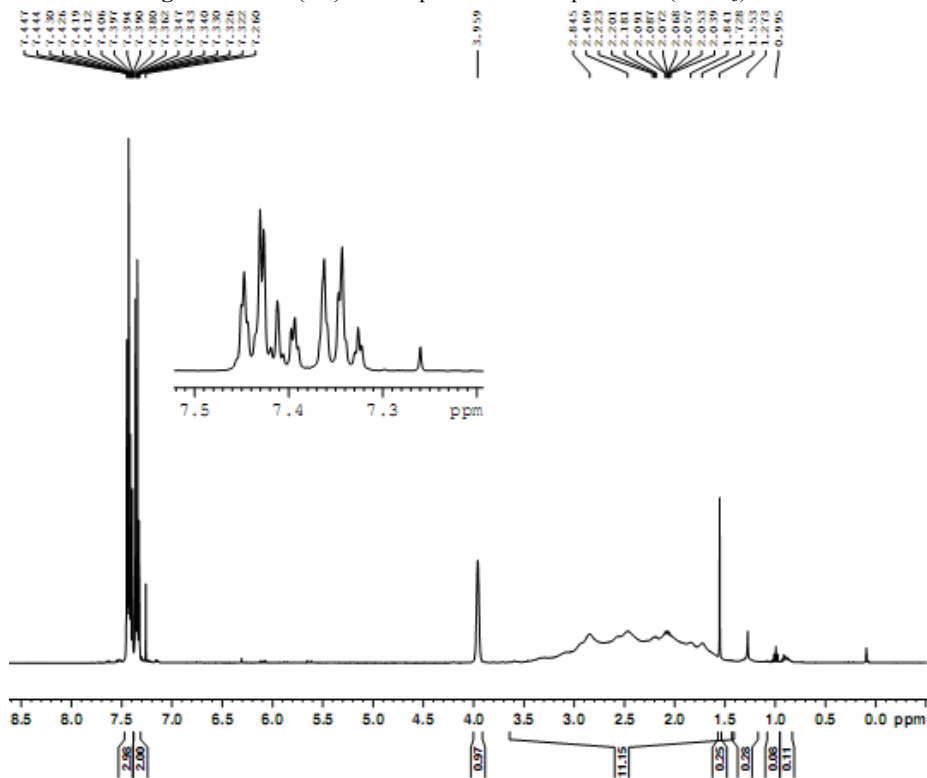
图 S7 化合物 5 的 ^{13}C NMR 谱(CDCl_3)Figure S7 ^{13}C NMR spectrum of compound 5 (CDCl_3)

图 S8 化合物 5 的 EI-MS 谱

Figure S8 EI-MS spectrum of compound 5

图 S9 化合物 **8a** 的 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR 谱(CDCl_3)Figure S9 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of compound **8a** (CDCl_3)图 S10 化合物 **8a** 的 ^1H NMR 谱(CDCl_3)Figure S10 ^1H NMR spectrum of compound **8a** (CDCl_3)

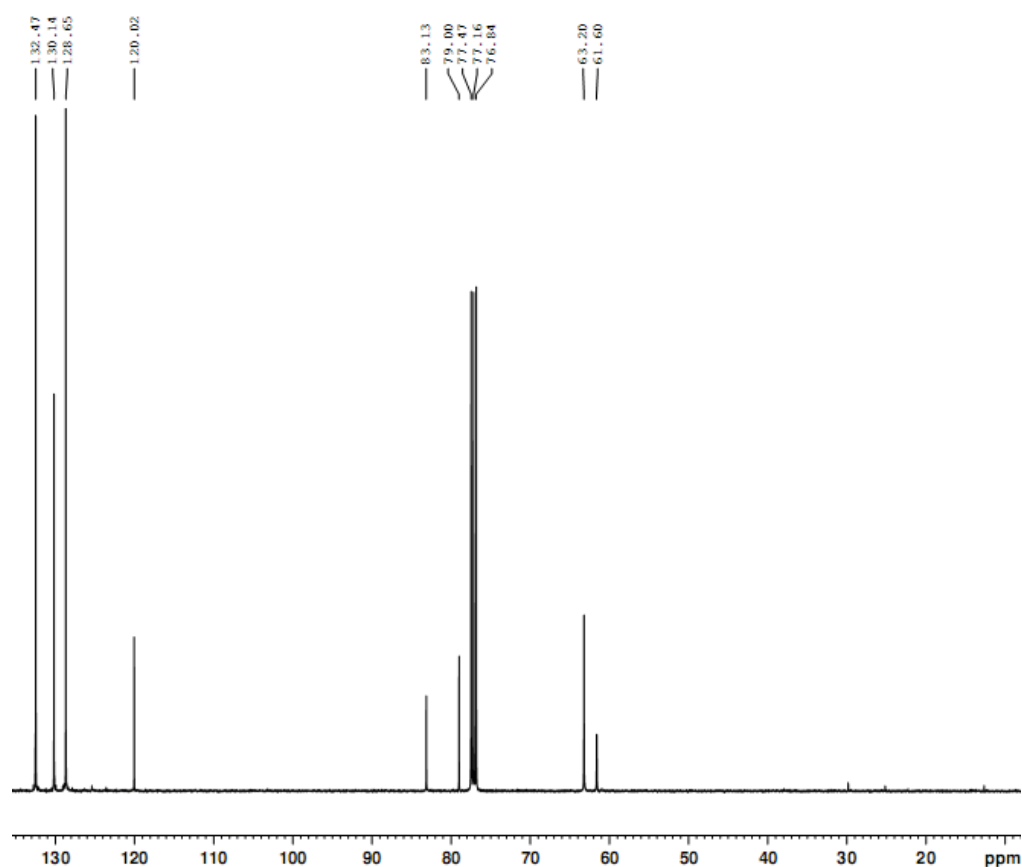
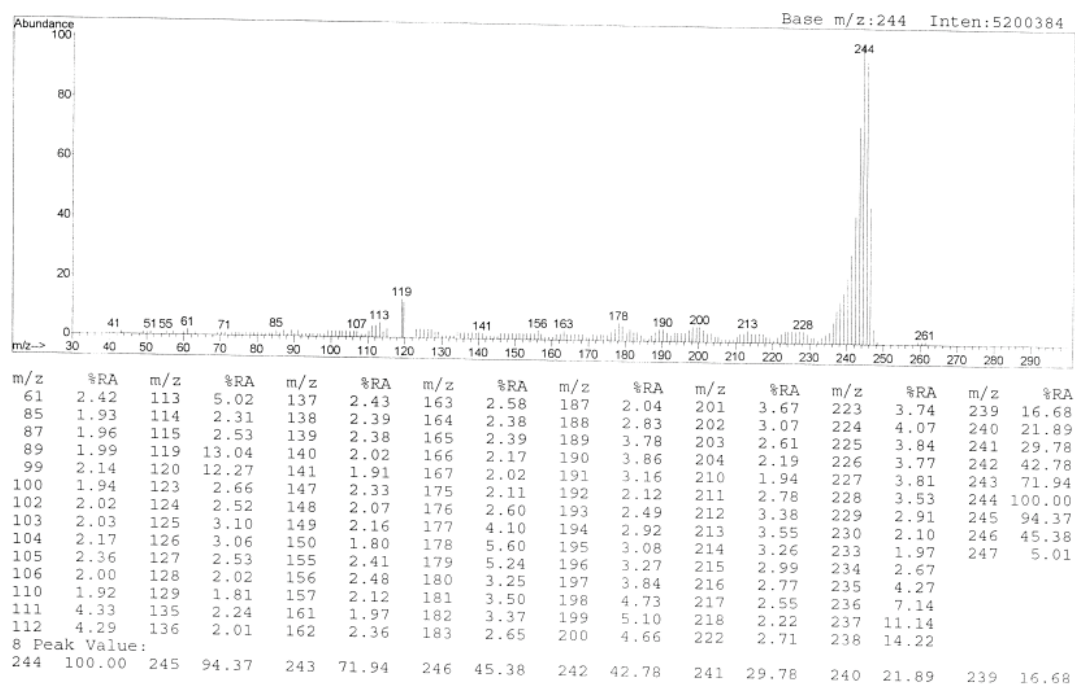
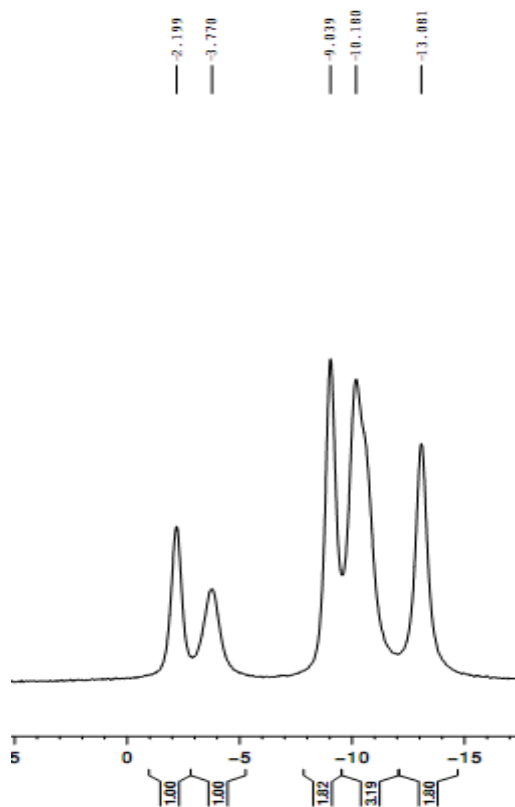
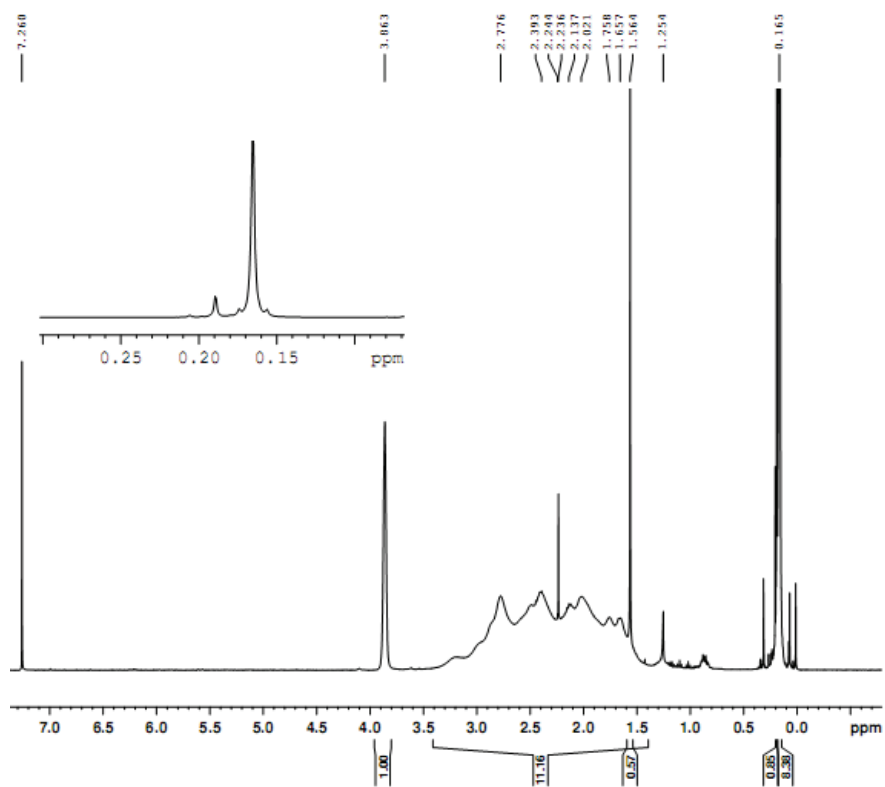
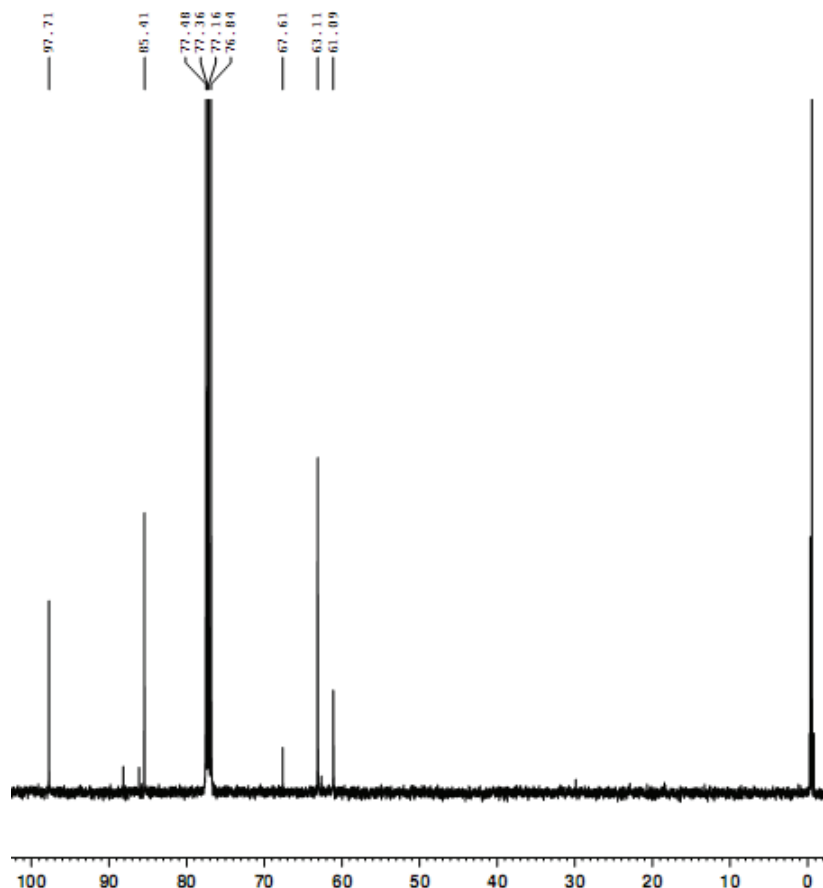
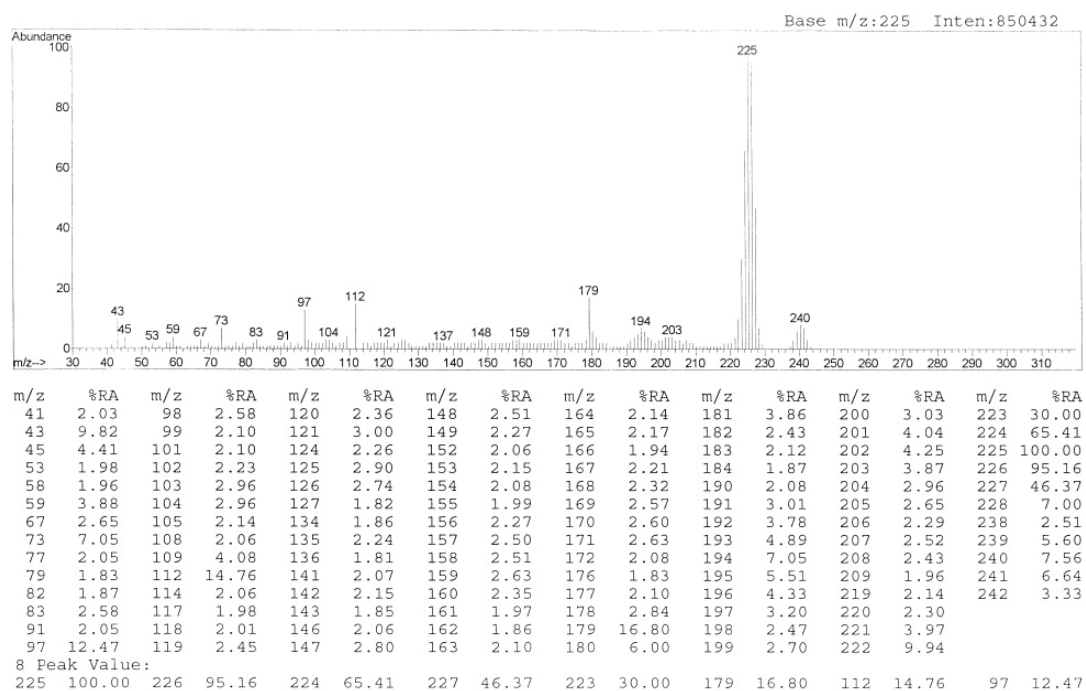
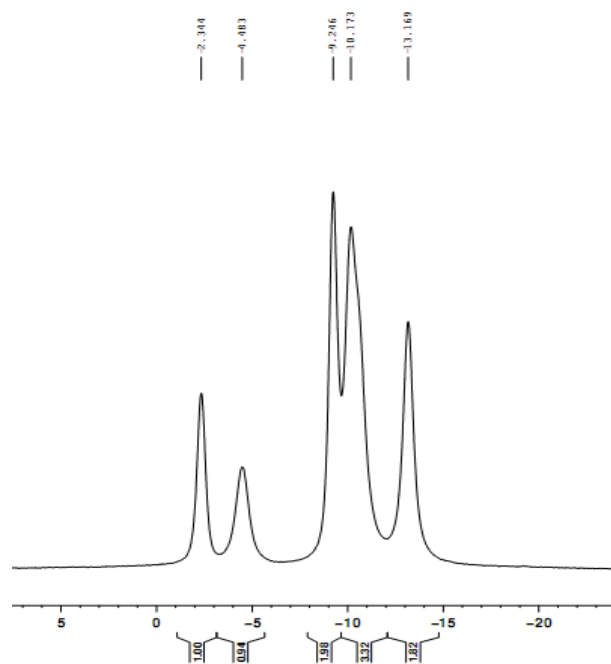
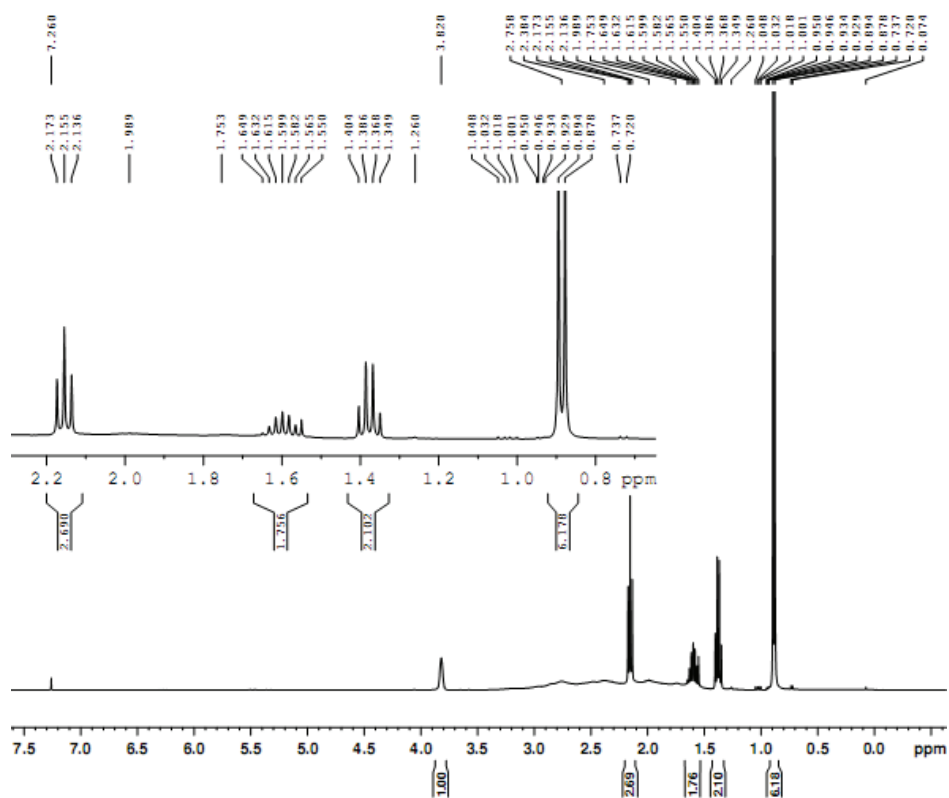
图 S11 化合物 8a 的 ^{13}C NMR 谱(CDCl_3)Figure S11 ^{13}C NMR spectrum of compound 8a (CDCl_3)

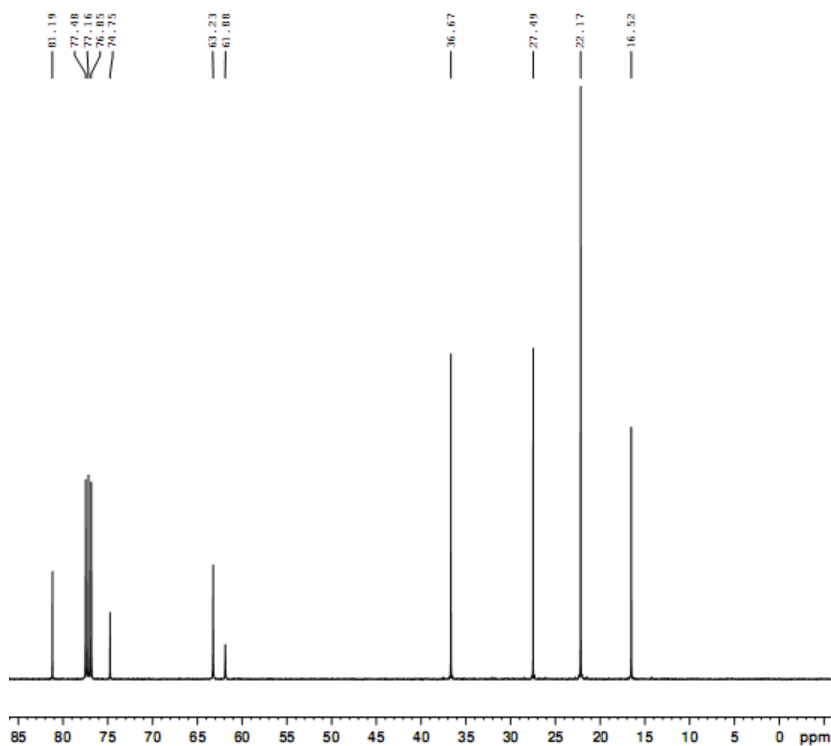
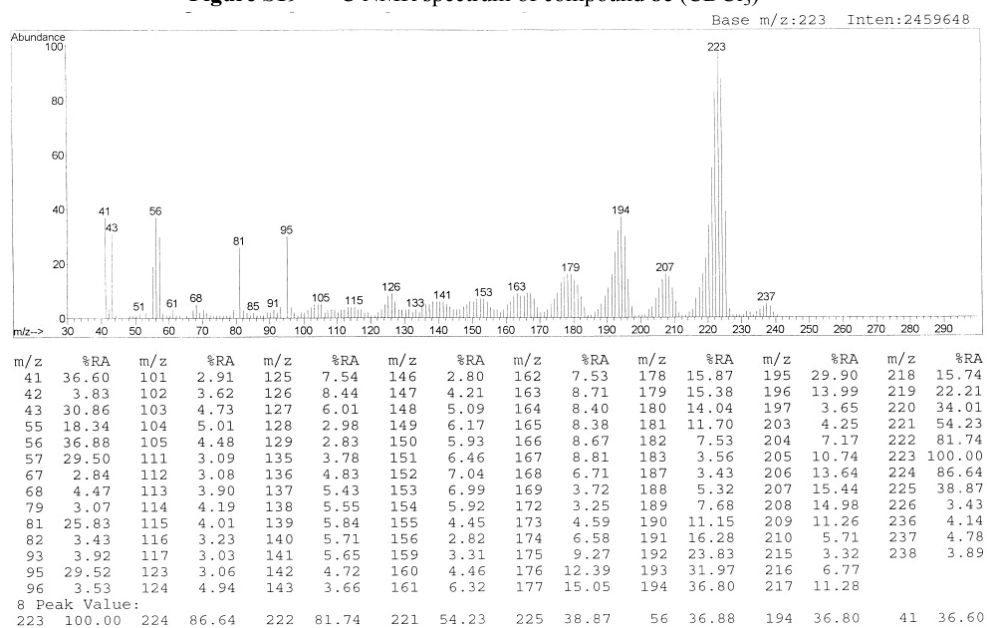
图 S12 化合物 8a 的 EI-MS 谱

Figure S12 EI-MS spectrum of compound 8a

图 S13 化合物 **8b** 的 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR 谱(CDCl_3)Figure S13 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of compound **8b** (CDCl_3)图 S14 化合物 **8b** 的 ^1H NMR 谱(CDCl_3)Figure S14 ^1H NMR spectrum of compound **8b** (CDCl_3)

图 S15 化合物 **8b** 的 ^{13}C NMR 谱(CDCl_3)Figure S15 ^{13}C NMR spectrum of compound **8b** (CDCl_3)图 S16 化合物 **8b** 的 EI-MS 谱Figure S16 EI-MS spectrum of compound **8b**

图 S17 化合物 **8c** 的 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR 谱(CDCl_3)Figure S17 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of compound **8c** (CDCl_3)图 S18 化合物 **8c** 的 ^1H NMR 谱(CDCl_3)Figure S18 ^1H NMR spectrum of compound **8c** (CDCl_3)

图 S19 化合物 **8c** 的 ^{13}C NMR 谱(CDCl_3)Figure S19 ^{13}C NMR spectrum of compound **8c** (CDCl_3)图 S20 化合物 **8c** 的 EI-MS 谱Figure S20 EI-MS spectrum of compound **8c**