

脒基胺硼基硅宾与单酮和二酮的氧化环加成反应研究

孔德亮 戴 闻 赵怡玲 陈艺林 朱红平*

(厦门大学化学化工学院 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 合成了一种新的脒基胺硼基硅宾化合物(L)[(1,5-C₈H₁₄)B(1-Ad)N]Si (**3**, L=PhC(N^tBu)₂, 1-Ad=C₁₀H₁₅), 进一步研究了 **3** 和另外两种脒基胺硼基硅宾化合物(L)[(1,5-C₈H₁₄)B(2,4,6-Me₃C₆H₂)N]Si (**1**)和(L)[(1,5-C₈H₁₄)B(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)N]Si (**2**)分别与酮类分子的反应. 化合物 **1** 和 **2** 分别与二苯甲酮发生[1+2]氧化环加成反应, 生成了 SiCO-三元环化合物(L)[(1,5-C₈H₁₄)B(2,4,6-Me₃C₆H₂)N]SiOC(Ph)₂ (**4**)和(L)[(1,5-C₈H₁₄)B(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)N]SiOC(Ph)₂ (**5**), 化合物 **3** 不发生反应. 化合物 **1**~**3** 都能与蒽酮发生[1+2]氧化环加成, 并进一步环芳香化以及 CH₂ 基团 H⁻迁移, 生成硅氢蒽氧化物(L)[(1,5-C₈H₁₄)B(R)N]Si(H)OC(C₁₄H₉) [R=2,4,6-Me₃C₆H₂ (**6**), 2,6-ⁱPr₂C₆H₃ (**7**), 1-Ad (**8**)]. 最后探讨了化合物与二苯乙酮的反应, 经过[1+4]氧化环加成得到 SiC₂O₂-五元环化合物(L)[(1,5-C₈H₁₄)B(R)N]SiO₂C₂(Ph)₂ [R=2,4,6-Me₃C₆H₂ (**9**), 2,6-ⁱPr₂C₆H₃ (**10**), 1-Ad (**11**)]. 对新合成的化合物 **3**~**11** 进行了核磁共振波谱和元素分析表征, 并对化合物 **3**, **5**~**6** 以及 **8**~**10** 进行了 X 射线单晶衍射结构测定, 探究了这些化合物的结构特征, 并讨论了这些反应的机理.

关键词 官能基硅宾; 氧化环加成反应; 环芳香化 H⁻迁移反应; 含硅杂环化合物

Study on Oxidative Cycloaddition Reactions of Amidinatoboryl-aminosilylenes toward Ketone and Diketone Molecules

Kong, Deliang Dai, Wen Zhao, Yiling Chen, Yilin Zhu, Hongping*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract A new amidinatoborylaminosilylene (L)[(1,5-C₈H₁₄)B(1-Ad)N]Si (**3**, L=PhC(N^tBu)₂, 1-Ad=C₁₀H₁₅) has been synthesized. The reactions using **3** in combination of similar compounds (L)[(1,5-C₈H₁₄)B(2,4,6-Me₃C₆H₂)N]Si (**1**) and (L)[(1,5-C₈H₁₄)B(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)N]Si (**2**) were investigated toward ketone and diketone substrates. When with Ph₂CO, no reaction occurred for **3**. However **1** and **2** reacted by an oxidative [1+2]-cycloaddition to produce the SiCO-cycles (L)[(1,5-C₈H₁₄)B(2,4,6-Me₃C₆H₂)N]SiOC(Ph)₂ (**4**) and (L)[(1,5-C₈H₁₄)B(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)N]SiOC(Ph)₂ (**5**), respectively. Reactions of **1**~**3** with anthrone yielded compounds (L)[(1,5-C₈H₁₄)B(R)N]Si(H)OC(C₁₄H₉) (R=2,4,6-Me₃C₆H₂ (**6**), 2,6-ⁱPr₂C₆H₃ (**7**), 1-Ad (**8**)), where the oxidative [1+2] cycloaddition followed by an H⁻-migration from the CH₂ group of the central C₆-ring of anthrone under aromatization was suggested to proceed through. Furthermore, reactions of **1**~**3** with benzil gave SiC₂O₂-cycles as (L)[(1,5-C₈H₁₄)B(R)N]SiO₂C₂(Ph)₂ (R=2,4,6-Me₃C₆H₂ (**9**), 2,6-ⁱPr₂C₆H₃ (**10**), 1-Ad (**11**)) undergoing oxidative [1+4] cycloaddition. Compounds **3**~**11** have been characterized by NMR (¹H, ¹³C, ¹¹B, and/or ²⁹Si) and CHN-elemental analysis, of which **3**, **5**~**6**, and **8**~**10** were further illustrated by X-ray crystallography. The molecule structures of these compounds were described and the reaction mechanisms were discussed.

Keywords functionalized silylene; oxidative cycloaddition reaction; H⁻-migration under aromatization; Si-containing heterocycle

硅宾(R₂Si)是二价硅化合物, 其硅中心的 HOMO 轨道含一孤对电子, 同时存在一个空的 LUMO p 轨道, 因此硅宾既显现 Lewis 碱也具有 Lewis 酸的双重反应性^[1]. 硅宾是合成含 Si 有机化合物^[2-4]的一种重要前驱体物种.

Roesky 课题组^[5]在 2006 年首次提出利用脒基配体稳定二价硅中心, 合成了硅宾化合物 L(Cl)Si [L=PhC(N^tBu)₂], 其中 Cl⁻可以被其它官能团取代, 进而调控 Si^{II} 中心的反应性. 硼基具有强路易斯酸性, 其与 Si^{II}

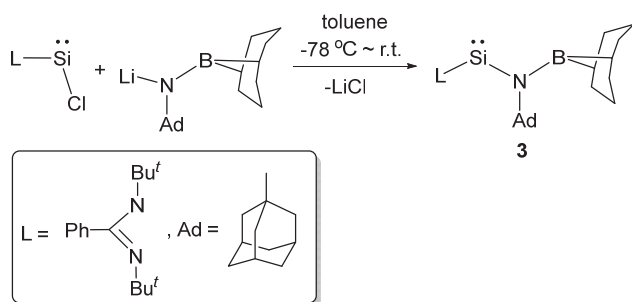
* Corresponding author. E-mail: hpzhu@xmu.edu.cn

Received December 6, 2022; revised February 23, 2023; published online March 7, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21972112, 22078274).

国家自然科学基金(Nos. 21972112, 22078274)资助项目.

中心的直接或间接键联, 均可能对 Si^{II} 周围的电子云密度产生较大的影响, 从而影响到 Si^{II} 中心的反应性^[6-16]. 目前, Cl^- 可以被其它官能团取代生成的化合物有 $\text{L}(\text{R}_2\text{N})\text{Si}$ ($\text{R} = \text{Me}, ^i\text{Pr}, \text{Cy}, \text{Ph}, \text{SiMe}_3$) 和 $\text{L}(\text{R}')\text{Si}$ ($\text{R}' = ^i\text{Bu}, \text{C}(\text{SiMe}_3)_3, \text{O}^i\text{Bu}, \text{PPh}_2$)^[6]. 我们课题组^[17-18]近年来合成了一种脒基稳定的胺硼基硅宾($\text{L}[(1,5\text{-C}_8\text{H}_{14})\text{B}(\text{R})\text{N}]\text{Si}$, 即硼基通过胺基 NR 桥联于硅宾(Scheme 1), 也进一步研究了与类卡宾化合物异腈分子的反应, 结果发现 Si^{II} 中心主要发生氧化加成以及硼基迁移重排反应, 这些反应明显不同于以往报道的其它类型的硅宾与异腈的反应方式^[18], 主要原因是因为胺硼基的引入调变了 Si^{II} 中心的电子反应性, 进而引发硼基的迁移. 为了深入探讨这类化合物的反应性, 在芳胺硼基硅宾化合物($\text{L}[(1,5\text{-C}_8\text{H}_{14})\text{B}(\text{R})\text{N}]\text{Si}$ [$\text{R} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$ (**1**), $2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**2**)] 的合成思路下, 变换芳基 R 为金刚烷基, 合成了化合物 ($\text{L}[(1,5\text{-C}_8\text{H}_{14})\text{B}(1\text{-Ad})\text{N}]\text{Si}$ (**3**, Scheme 1), 推测金刚烷基的推电子性与芳基的电子共轭性对 N 原子桥接 Si^{II} 和 B 基的电子分布的影响有差异, 进而可能影响到 Si^{II} 和 B 基的反应性. 这里选择探讨与有机单酮和二酮分子中 $\text{C}=\text{O}$ 键的反应性.



图式 1 化合物 3 的合成
Scheme 1 Synthesis of compound 3

1 结果与讨论

参照文献的方法^[2], 合成了卤代脒基硅宾化合物 $\text{L}(\text{Cl})\text{Si}$; 再进一步参照化合物 **1**(或 **2**)的合成步骤^[14], 合成了金刚烷胺硼基硅宾化合物 ($\text{L}[(1,5\text{-C}_8\text{H}_{14})\text{B}(1\text{-Ad})\text{N}]\text{Si}$ (**3**). 在该合成中, 首先通过金刚烷基伯胺 ($1\text{-Ad})\text{NH}_2$ 与 9-硼双环[3.3.1]壬烷[9-BBN, $\text{HB}-(1,5\text{-C}_8\text{H}_{14})$]在室温下甲苯溶剂中脱 H_2 反应得到化合物 ($1\text{-Ad})\text{NHB}(1,5\text{-C}_8\text{H}_{14})$, 将该化合物与 $^t\text{BuLi}$ 脱质子反应得到胺硼基锂盐 ($1\text{-Ad})\text{NLiB}(1,5\text{-C}_8\text{H}_{14})\text{B}$, 然后与制备的 $\text{L}(\text{Cl})\text{Si}$ 发生 LiCl 盐消除反应得到目标化合物 **3**. 第一步产率达 97%, 第二步原位进行, 第三步产率为 78%. 化合物 **3** 类似于 **1** 和 **2**^[18], 对空气和水敏感, 但在惰性气氛(N_2 或 Ar)下稳定.

化合物 **3** 的组成和结构通过核磁共振(^1H NMR、 ^{11}B

NMR、 ^{13}C NMR 和 ^{29}Si NMR)、元素分析以及 X 射线单晶衍射测试确认.

^1H NMR 谱给出金刚烷基的特征共振吸收峰, 集中于 δ_{H} 1.71~2.44. ^{29}Si NMR 谱显示 δ_{Si} -23.49 的共振吸收信号, 不同于化合物 **1** (δ_{Si} 2.75)和 **2** (δ_{Si} 0.60)^[18], 表明金刚烷基的电子特性不同于芳基. ^{11}B NMR 谱在 δ_{B} 55.73 处出现共振吸收信号, 但是接近于化合物 **1** (δ_{B} 53.76)和 **2** (δ_{B} 55.97. 这些数据表明金刚烷基相对于芳基对 Si^{II} 中心的电子特性影响大于 B 基.

化合物 **3** 的单晶分子结构见图 1, Si 中心被脒基配体螯合, $\text{Si}(1)\text{—N}(2)$ [0.18939(10) nm]和 $\text{Si}(1)\text{—N}(3)$ [0.18709(10) nm] 键长相近, $\text{N}(3)\text{—Si}(1)\text{—N}(2)$ [69.12(4)°]显示较窄的螯合角; $\text{N}(1\text{-Ad})$ 桥联 LSi ($\text{Si}(1)\text{—N}(1)$ 0.18039(10) nm)和 $\text{B}(1\text{-C}_8\text{H}_{14})$ [$\text{N}(1)\text{—B}(1)$ 0.14355(16) nm], $\text{Si}(1)\text{—N}(1)\text{—B}(1)$ 键角为 110.57(8)°. 值得注意的是, 三配位的 Si 中心呈畸变的三角锥配位几何, 周角为 288.00(9)°, 暗示其 HOMO 轨道有一孤电子对; 三配位的 B 中心呈平面三角形配位几何, 周角为 359.9(2)°, 最小二乘平面 Δ 0.00124 nm; 桥联的三配位的 N 原子周角为 359.83(17)°和最小二乘平面 Δ 0.00138 nm, 也显然是平面三角形配位几何. $\text{N}(1)\text{—B}(1)$ 键长短于单键 [0.1584(3)~0.1610(6) nm]^[19], 但略长于双键 [0.130(4)~0.142(4) nm]^[20], 且 $\text{N}(1)\text{—Si}(1)$ 键长短于 $\text{Si}(1)\text{—N}(2)$ 和 $\text{Si}(1)\text{—N}(3)$. 这些键参数数据可以推测 Si 中心和桥联 N 原子上的孤对电子一定程度上离域于 $\text{Si}(1)\text{N}(1)\text{B}(1)$ 基, $\text{B}(1)\cdots\text{Si}(1)$ 间距 0.2678 nm 可以证明这种电子的离域作用.

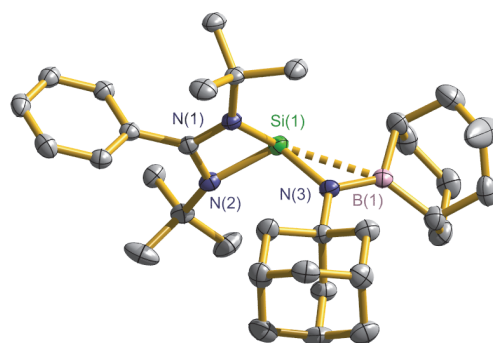
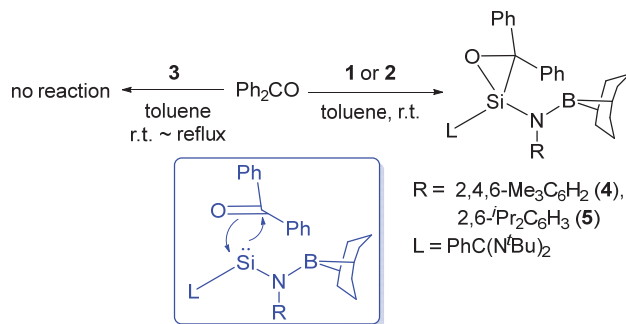


图 1 化合物 3 的晶体分子结构图及重要的键长和键角
Figure 1 X-ray crystal structure of **3** with important bond lengths and angles
H atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (nm) and angles (°): $\text{Si}(1)\text{—N}(1)$ 0.1866(2), $\text{Si}(1)\text{—N}(2)$ 0.1894(2), $\text{Si}(1)\text{—N}(3)$ 0.1804(2), $\text{B}(1)\text{—N}(3)$ 0.1442(4); $\text{N}(1)\text{—Si}(1)\text{—N}(2)$ 68.90(10), $\text{Si}(1)\text{—N}(3)\text{—B}(1)$ 10.73(18).

研究了化合物 **1**~**3** 分别与二苯甲酮的反应. 在室温下甲苯溶剂中, 化合物 **1** 和 **2** 分别与等物质的量的二苯甲酮反应, 生成 ($\text{L}[(1,5\text{-C}_8\text{H}_{14})\text{B}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{N}]\text{—}$

SiOC(Ph)₂ (**4**) 和 (L)[(1,5-C₈H₁₄)B(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)N]SiOC(Ph)₂ (**5**) (Scheme 2). 经过反应后减压除去溶剂以及正己烷洗涤, 得到脱去溶剂分子的白色固体产物, 产率分别是 82% 和 72%. 化合物 **4** 和 **5** 对水和空气都敏感, 暴露于空气中则迅速分解变质; 在室温惰性气氛下稳定存在. 这两种化合物在甲苯和四氢呋喃溶剂中有较好的溶解度, 但在正己烷中的溶解度很低. 值得注意的是, 化合物 **3** 与二苯甲酮不发生反应, 通过 C₆D₆ 溶液的 ¹H NMR 谱监测, 也没有观察到谱图的变化; 进一步加热至 80 °C (接近回流状态), 随后的谱图测试也没有显示变化. 化合物 **3** 中胺硼基上 N 原子键联金刚烷基, 相比于化合物 **1** 和 **2** 中的芳香基显示较强的推电子性, 且两者的空间结构也显现一定差异. 反应即使加热也无法进行, 可以认为空间差异的因素是次要的. 因此化合物 **3** 中的胺硼基整体上使得邻位 Si 中心的电荷密度提升, 这种电子特性影响阻碍了对二苯甲酮中 C=O 键的反应.



图式 2 化合物 **4** 和 **5** 的合成

Scheme 2 Synthesis of compounds **4** and **5**

以 C₆D₆ 为溶剂对化合物 **4** 和 **5** 进行了核磁共振(¹H NMR、¹³C NMR 和 ²⁹Si NMR)谱学表征. ²⁹Si NMR 谱分别在 δ_{Si} -113.00 (**4**) 和 -115.01 (**5**) 处显示共振吸收信号, 与化合物 **1** (δ_{Si} 2.75) 和 **2** (δ_{Si} 0.60) 相比均向高场大幅度移动, 表明 Si 核周围电子云密度发生巨大变化, 这暗示 Si 中心的一对孤对电子发生氧化反应, 并键联其它基团, 进而其配位数也产生变化. ¹¹B NMR 谱 δ_B 57.84 处出现共振吸收信号, 但是接近于化合物 **1** (δ_B 53.76) 和 **2** (δ_B 55.97), 暗示 B 基的配位环境没有发生变化.

为了进一步确认化合物的结构, 培养了化合物的单晶. 其中单晶 **5** 经衍射数据收集和解析, 最终确认其分子结构如图 2 所示. 化合物 **5** 是一个 SiOC-三元环结构的分子, 表明了 Si 与二苯甲酮的 C=O 键进行 [1+2] 氧化环加成反应 (后面叙述). 上述 ²⁹Si NMR 谱数据与此结构吻合, Si 中心五配位, 呈畸变四方锥配位几何, 与 Roesky 组报道的化合物 (L)(Cl)SiOC(Ph)₂^[21] 以及 Lappert 组报道的 Ph[N(CH₂tBu)₂]SiOC(Ph)₂^[22] 的结构相似. 在 SiCO-三元环内, Si(1)—O(1) 键长为 0.16929(10) nm,

Si(1)—C(1) 和 C(1)—O(1) 键长分别为 0.18623(11) 和 0.15038(13) nm, 都显现单键特征; 三个内角分别是 49.72(4)°、59.40(5)°、70.88(5)°.

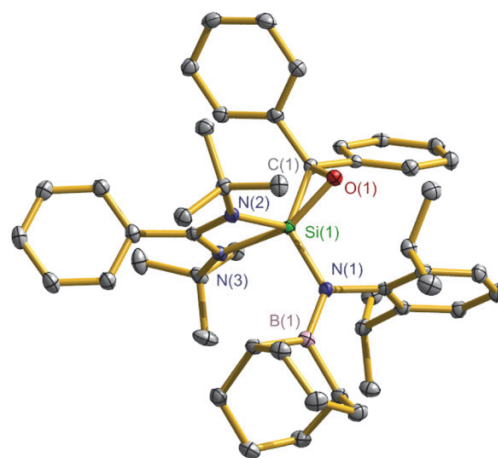
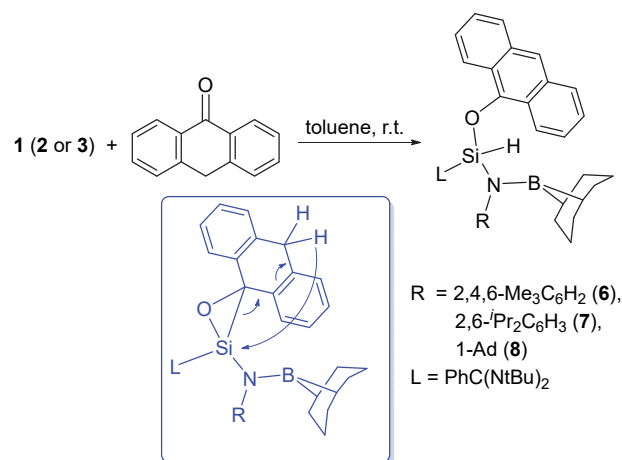


图 2 化合物 **5** 的晶体分子结构图及重要的键长和键角

Figure 2 X-ray crystal structure of **5** with important bond lengths and angles

H atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (nm) and angles (°): Si(1)—N(1) 0.17843(10), Si(1)—N(2) 0.18242(10), Si(1)—N(3) 0.19565(10), Si(1)—O(1) 0.16967(8), Si(1)—C(1) 0.18623(11), O(1)—C(1) 0.15038(13), B(1)—N(1) 0.14393(15); N(2)—Si(1)—N(3) 69.27(4), O(1)—Si(1)—C(1) 49.72(4), Si(1)—C(1)—O(1) 59.40(5), C(1)—O(1)—Si(1) 70.88(5).

进一步探索化合物 **1**~**3** 与蒽酮的反应, 反应条件以及处理步骤与二苯甲酮的反应相同, 得到 (L)[(1,5-C₈H₁₄)B(R)N]Si(H)OC(C₁₄H₉) [R = 2,4,6-Me₃C₆H₂ (**6**), 2,6-ⁱPr₂C₆H₃ (**7**), 1-Ad (**8**)] (Scheme 3). 化合物 **6**~**8** 均为脱离溶剂分子后形成的白色固体, 产率分别为 57%、65% 以及 62%, 它们对水和空气敏感, 暴露于空气中迅速分解变质, 在室温和惰性气氛下稳定存在. 化合物 **6**~**8** 通过核磁共振(¹H NMR、¹³C NMR 和 ²⁹Si NMR)谱



图式 3 化合物 **6**~**8** 的合成

Scheme 3 Synthesis of compounds **6**~**8**

学表征和元素分析, 其中 **6** 和 **8** 进一步进行 X 射线单晶衍射结构分析确认. ^{29}Si NMR 谱在 δ_{Si} -91.11 (**6**)、 -62.42 (**7**)和 -23.48 (**8**)处给出共振吸收信号, 均处于高场. 值得注意的是, ^1H NMR 谱在 δ_{H} 5.76 (**6**)、 5.81 (**7**)和 6.86 (**8**)处给出共振吸收信号, 推测 SiH 官能基的生成, 类似的有 2010 年 Ishida 课题组^[23]报道的 $[\text{CH}_2\text{C}(\text{TMS})_2]\text{-SiH}[\text{OC}(\text{Me})\text{CH}_2]$ 中的 SiH 峰(δ_{H} 5.60).

化合物 **6** 和 **8** 的单晶分子结构(图 3 和 4)揭示 SiH 基的生成与化合物 **5** 的结构截然不同, 同时也观察到在化合物 **6** 的结构中 Si 中心五配位, 而化合物 **8** 中 Si 中心是四配位, 这种差异是由于脒基配体 L 在 **6** 中呈双齿螯合配位, 但在 **8** 中显现单齿配位导致. 这可能是因为金刚烷基 1-Ad 的推电子能力强于芳基 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$, 使得后者中 Si 中心的 Lewis 酸性减弱, L 单齿配位也能够很好地稳定 Si 中心. 化合物 **6** 和 **8** 中的 Si(1)—O(1) 和 C(1)—O(1)键长分别为 $0.16793(11)$ 和 $0.13755(19)$ 、 $0.16520(8)$ 和 $0.13688(14)$ nm, 与 **5** 中的相比, 前者略短($0.002\sim 0.004$ nm), 后者则明显变短($0.013\sim 0.014$ nm). Si—H 键长分别为 $0.1389(15)$ (**6**)和 $0.1371(14)$ nm (**8**), 与 So 课题组^[24]报道的 $\text{LB}(\text{H})\text{Si}(\text{H})(\text{OTf})[\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3]$ 中的 Si—H 键($0.140(2)$ nm)相近. 化合物 **6** 中的蒽基中间环的 C—C 键长依次为 $0.1404(2)$ 、 $0.1433(2)$ 、 $0.1392(2)$ 、 $0.1385(2)$ 、 $0.1441(2)$ 、 $0.1405(2)$ nm, 化合物 **8** 中的蒽基中间环的 C—C 键长依次为 $0.1402(2)$ 、 $0.1410(2)$ 、 $0.1440(2)$ 、 $0.1395(2)$ 、 $0.1397(2)$ 、 $0.1437(2)$ nm. 这些 C—C 键长介于单键(0.148 nm)和双键(0.134 nm)之间, 显现芳香环的共轭特性. 该结果说明蒽酮中的 CH_2 基的一个 H 原子发生迁移导致 SiH 键的形成(后面叙述).

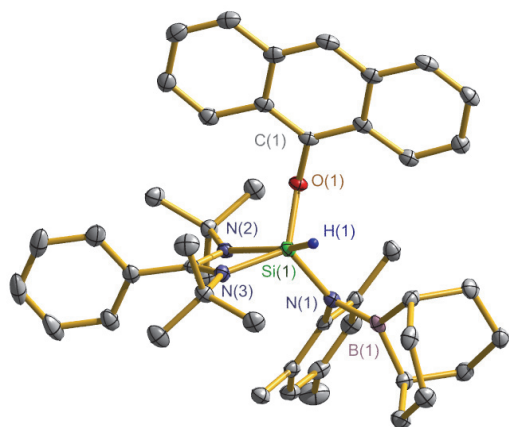


图 3 化合物 **6** 的晶体分子结构图及重要的键长和键角

Figure 3 X-ray crystal structure of **6** with important bond lengths and angles

H atoms except for the SiH atom are omitted for clarity. Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$): Si(1)—N(1) $0.17735(14)$, Si(1)—N(2) $0.21074(13)$, Si(1)—N(3) $0.18201(13)$, Si(1)—O(1) $0.16793(11)$, Si(1)—H(1) $0.1389(15)$, O(1)—C(1) $0.13755(19)$; N(2)—Si(1)—N(3) $66.31(5)$.

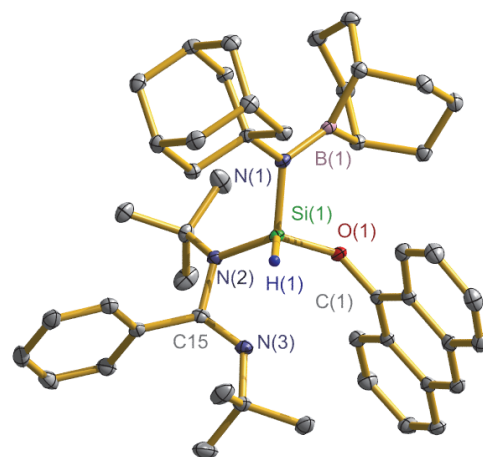
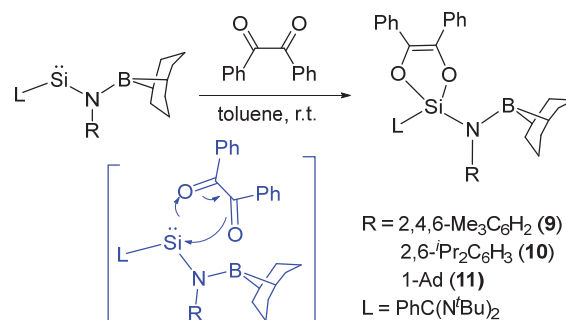


图 4 化合物 **8** 的晶体分子结构图及重要的键长和键角

Figure 4 X-ray crystal structure of **8** with important bond lengths and angles

H atoms except for the SiH atom are omitted for clarity. Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$): Si(1)—N(1) $0.17670(10)$, Si(1)—N(2) $0.17516(10)$, Si(1)—O(1) $0.16520(8)$, Si(1)—H(1) $0.1371(14)$, O(1)—C(1) $0.13688(14)$, N(2)—C(15) $0.14286(15)$, N(3)—C(15) $0.12976(16)$.

最后考察了化合物 **1~3** 与联二酮的反应. 仍然物质的量比设定为 $1:1$, 反应在室温下甲苯溶液中进行, 可以观察到溶液颜色变浅, 6 h 后反应结束, 减压除去溶剂, 经正己烷洗涤过滤得到脱离溶剂分子后的白色固体 (L)[(1,5- C_8H_{14})B(R)N]SiO₂C₂(Ph)₂ [R = 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ (**9**), 2,6- $^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**10**), 1-Ad (**11**)] (Scheme 4), 产率分别为 80%、80%和 72%. 处于固体状态下的化合物 **9~11** 对水和空气非常敏感, 暴露于空气后颜色由黄色逐渐变为白色, 说明发生分解变质. 在惰性气氛下, 这些化合物能够稳定保存六个月而不变质. 化合物 **9~11** 在甲苯和四氢呋喃溶剂中的溶解度较好, 而在正己烷中的溶解度较差.



图式 4 化合物 **9~11** 的合成

Scheme 4 Synthesis of compounds **9~11**

以 C_6D_6 为溶剂对化合物 **9~11** 进行了核磁共振(^1H NMR、 ^{13}C NMR 和 ^{29}Si NMR)谱学表征. ^{29}Si NMR 谱在化学位移 δ_{Si} -96.31 (**9**)、 -95.96 (**10**)和 -93.92 (**11**)处给出共振吸收信号, 处于高场, 表明高的 Si 核配位数,

与 Si^{II} 变为 Si^{IV} 的价态变化相符. 化合物 **9** 和 **10** 通过 X 射线单晶衍射测试, 晶体分子结构见图 5 和 6. 这两个化合物的结构相似, 不同点是前者含 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ 后者则含 2,6- $\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$. 中心 Si 原子与 L 配体螯合键联, 也键联胺硼基, 但是特色是形成 SiO_2C_2 -五元环, 显示 Si: 与联二酮的反应结果(后面叙述). Si 原子均为五配位, 呈畸变四方角锥配位几何, Si—O 键长分别为 0.17156(13) 和 0.17080(13) nm (**9**)、0.16997(8) 和

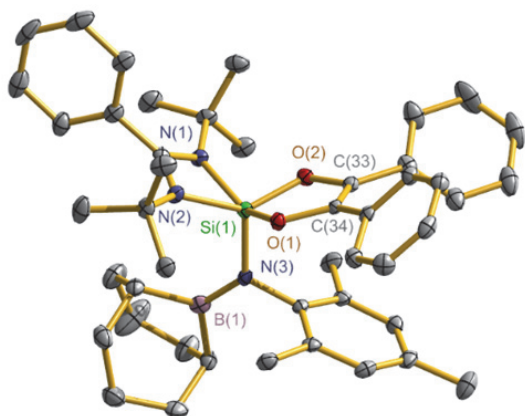


图 5 化合物 **9** 的晶体分子结构图及重要的键长和键角

Figure 5 X-ray crystal structure of **9** and the important bond lengths (nm) and angles ($^\circ$)

H atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$): Si(1)—N(1) 0.19142(16), Si(1)—N(2) 0.18872(16), Si(1)—N(3) 0.17761(16), Si(1)—O(1) 0.17156(13), Si(1)—O(2) 0.17080(13), O(2)—C(33) 0.1384(2), O(1)—C(34) 0.1383(2), C(33)—C(34) 0.1339(3); N(1)—Si(1)—N(2) 68.61(7), O(1)—Si(1)—O(2) 89.23(6), C(33)—O(2)—Si(1) 112.06(11), C(34)—O(1)—Si(1) 112.28(11).

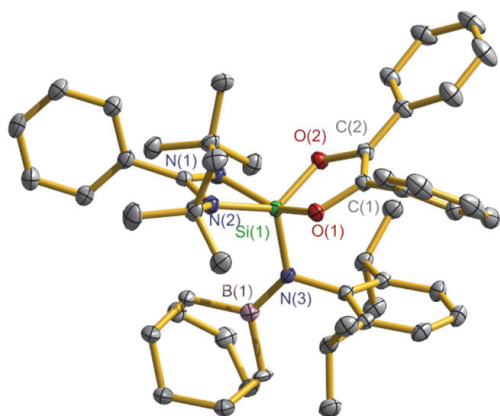


图 6 化合物 **10** 的晶体分子结构图及重要的键长和键角

Figure 6 X-ray crystal structure of **10** and the important bond lengths (nm) and angles ($^\circ$)

H atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$): Si(1)—N(1) 0.19415(10), Si(1)—N(2) 0.18621(10), Si(1)—N(3) 0.17876(10), Si(1)—O(1) 0.17223(8), Si(1)—O(2) 0.16997(8), O(1)—C(1) 0.13737(13), O(2)—C(2) 0.13941(13), C(1)—C(2) 0.13438(17); N(1)—Si(1)—N(2) 68.55(4), O(1)—Si(1)—O(2) 88.86(4), C(1)—O(1)—Si(1) 112.43(7), C(2)—O(2)—Si(1) 113.48(7).

0.17223(8) nm (**10**), 显现单键特征, 与 Roesky 组报道的杂环化合物 $(\text{L})(\text{Cl})\text{SiO}_2\text{C}_2(\text{Ph}_2)$ 中的 Si—O 键长 [0.17064(13) nm] 相近^[25]. 而环内的 C—C 键的键长分别为 0.1339(3) (**9**) 和 0.13438(17) nm (**10**), 呈典型的双键特征.

上述结果表明, 脒基胺硼基硅宾化合物 **1~3** 与三种不同酮分子反应, 给出不同结构的产物, 预示着反应经过不同的方式. 1997 年, Lappert 课题组^[22]报道了硅宾 $\{[\text{N}(\text{CH}_2\text{tBu})_2\text{C}_6\text{H}_4-1,2]\text{Si}\}$ 与酮的反应, 认为反应经过 SiOC -三元环中间体. 2010 年, Roesky 课题组^[21]使用脒基配位的硅宾合成了稳定的 SiCO -三元环化合物 $(\text{L})(\text{Cl})\text{SiOC}(\text{Ph}_2)$. 化合物 **1** 和 **2** 与二苯甲酮反应给出 SiOC -三元环化合物 **4** 和 **5**. 该反应本质上显示 Si: 对 $\text{C}=\text{O}$ 键的 [1+2] 氧化环加成 (Scheme 2). 化合物 **1~3** 与蒽酮反应生成化合物 **6~8**. 我们认为反应首先按照上述方式进行, 生成 SiCO -三元环中间体, 该中间体不稳定, 进一步引发开环, 进而使得相邻 C_6 环中 CH_2 基发生 H^- 迁移, 因而产生 SiH 和 $\text{SiOC}_{14}\text{H}_9$ 基 (Scheme 3). 该结果表明 SiOC -三元环具有环张力, 其开环的驱动力很大程度上源于相邻蒽环的芳香化作用. 化合物 **1~3** 与二苯乙二酮反应生成化合物 **9~11**, 该反应可视为 Si: 对 $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ 键的 [1+4] 氧化环加成 (Scheme 4). Roesky 课题组^[25]报道了 $(\text{L})(\text{Cl})\text{Si}$ 与二酮反应生成 SiC_2O_2 -五元杂环化合物, 2011 年 Driess 课题组^[26]了 $\text{Ph}[\text{N}(\text{CHPR}_3)]_2\text{-Si}[\text{O}(3,5\text{-tBuC}_6\text{H}_2\text{-o-O})]$.

仔细观察不难发现, Si: 对 $\text{C}=\text{O}$ 键的 [1+2] 氧化环加成基于 Si: 对 $\text{C}=\text{O}$ 键中 C 原子的亲核进攻 (Scheme 2), 而 Si: 对 $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ 键的 [1+4] 氧化环加成则是 Si: 对 $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ 键中 O 原子的亲核进攻 (Scheme 4), 这应该是硅宾的 Lewis 碱和酸的双重反应性能选择性作用的结果.

2 结论

合成了一种新型脒基胺硼基硅宾化合物 $(\text{L})[(1,5\text{-C}_8\text{H}_{14})\text{B}(1\text{-Ad})\text{N}]\text{Si}$ (**3**), 结合类似的硅宾 **1** 和 **2**, 研究了与单酮和二酮的反应性能. 化合物 **1** 和 **2** 与二苯甲酮发生 [1+2] 氧化加成生成 SiCO -三元硅杂环 $(\text{L})[(1,5\text{-C}_8\text{H}_{14})\text{B}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{N}]\text{SiOC}(\text{Ph}_2)$ (**4**) 和 $(\text{L})[(1,5\text{-C}_8\text{H}_{14})\text{B}(2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}]\text{SiOC}(\text{Ph}_2)$ (**5**); 但是化合物 **3** 未发生反应, 说明胺硼基结构的不同对硅中心的电子反应性产生一定的影响. 与此不同的是, 化合物 **1~3** 与特殊结构的蒽酮发生 [1+2] 氧化环加成, 并进一步引发开环以及中间环 CH_2 基团 H^- 迁移, 得到 $(\text{L})[(1,5\text{-C}_8\text{H}_{14})\text{B}(\text{R})\text{-N}]\text{Si}(\text{H})\text{OC}(\text{C}_{14}\text{H}_9)$ [$\text{R}=2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ (**6**), $2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**7**), 1-Ad (**8**)], 其中开环反应的驱动力是蒽环的芳香化

作用. 区别于上面两种单酮, 化合物 **1**~**3** 均可与二苯乙二酮发生[1+4]氧化环加成反应, 生成 SiC₂O₂-五元硅杂环 (L)[(1,5-C₈H₁₄)B(R)N]SiO₂C₂(Ph)₂ [R = 2,4,6-Me₃-C₆H₂ (**9**), 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃ (**10**), 1-Ad (**11**)]. 这些结果说明, 对于 3 种胺硼基硅宾来说, 胺硼基显现非反应性, 但可能对硅宾 Si 中心的电子反应性有一定影响. 值得注意的是, SiCO-三元开环反应被首次发现, 预示着该物种的潜在反应性.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

所有涉及水氧敏感化合物的实验操作均采用 Schlenk 技术或在充满氩气的手套箱中进行. 溶剂四氢呋喃、甲苯和正己烷都是经过钠丝预干燥, 然后利用钠钾合金/二苯基甲酮回流, 显蓝紫色后蒸馏收集使用. C₆D₆ 经钠钾合金干燥后使用. 如无特殊说明, 所用试剂均购于 Alfa-Assar、Acros、国药集团、百灵威、安耐吉化学或绿茵试剂公司. 对氧气和水敏感的化合物购买后直接使用或置于手套箱备用. 对空气不敏感的固体药品使用前真空干燥 6~8 h, 液体试剂经 CaH₂ 或 3 Å 分子筛干燥过夜后蒸馏使用.

¹H NMR、¹¹B NMR、¹³C NMR、²⁹Si NMR 核磁共振谱是在 Bruker Avance II 400 MHz 核磁共振仪上测试, 测试温度为 298 K. 元素分析使用 Vario EL III 元素分析仪进行 C、H、N 元素含量测试.

3.2 实验方法

3.2.1 (1-Ad)NHB(1,5-C₈H₁₄) (1-Ad=C₁₀H₁₅)的合成

称取 9-硼双环[3.3.1]壬烷(9-BBN, 1.22 g, 10 mmol)与金刚烷胺(1.52 g, 10 mmol), 混合于甲苯溶剂(100 mL), 在室温下搅拌反应 10 h. 在反应过程中观察到 H₂ 的溢出. 反应完成后减压除去甲苯溶剂, 收集剩余固体, 使用冷的正己烷(−20 °C, 5 mL)洗涤, 得到脱离溶剂的白色固体产物(1-Ad)NHB(1,5-C₈H₁₄), 称重 2.60 g, 产率为 96%. m.p. 83 °C; ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 298 K) δ: 1.45~1.59 (m, 9H), 1.72 (d, *J* = 2.8 Hz, 6H), 1.81~2.04 (m, 12H), 2.12 (s, 2H), 3.97 (s, 1H, NH). Anal. calcd for C₄₅H₅₈BN₃OSi: C 79.70, H 11.15, N 5.16; found C 79.73, H 11.12, N 5.43.

3.2.2 (L)[(1,5-C₈H₁₄)B(1-Ad)N]Si (**3**)的合成

称取(1,5-C₈H₁₄)BNH(1-Ad) (1.36 g, 5 mmol)溶解于甲苯溶剂(50 mL), 在乙醇-液氮浴中冷却至 −78 °C, 缓慢加入正丁基锂(2.4 mol/L in hexane, 2.1 mL, 10 mmol)溶液, 搅拌反应 8 h, 期间自然升至室温, 得到(1,5-C₈H₁₄)BNLi(1-Ad)溶液. 不用分离, 将反应液再次冷却

至 −78 °C, 然后缓慢加入 LSiCl (1.47 g, 10 mmol)的甲苯(20 mL)溶液, 反应 7 h, 期间自然升至室温. 在反应完成后, 过滤掉 LiCl 沉淀, 得到暗黄色的溶液. 减压出去挥发性的溶剂, 收集固体, 使用冷的己烷(−20 °C, 5 mL)洗涤, 得到脱离溶剂的白色固体产物 **3**, 1.99 g, 产率 75%. m.p. 82 °C; ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆) δ: 1.32 (s, 18H, CMe₃), 1.65~1.84 (m, 9H, Ad-H), 2.08~2.22 (m, 4H, C₈H₁₄), 2.23~2.30 (m, 2H, C₈H₁₄), 2.31~2.37 (m, 6H, C₈H₁₄), 2.44 (d, ³*J*_{HH} = 3.1 Hz, 6H, Ad-H), 2.86~2.94 (m, 2H, C₈H₁₄), 6.84~6.91 (m, 1H, C₆H₅), 6.94~7.01 (m, 3H, C₆H₅), 7.15~7.23 (m, 1H, C₆H₅); ¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆) δ: 22.68, 23.84, 31.01, 31.44, 31.59 (C₈H₁₄), 31.81 (CMe₃), 34.1, 36.93, 43.58, 45.61 (Ad-C), 53.50 (CMe₃), 61.33 (Ad-C), 127.12, 128.42, 128.97, 129.80, 134.59 (C₆H₅), 155.17 (PhC); ²⁹Si NMR (79 MHz, C₆D₆) δ: −23.49; ¹¹B NMR (128 MHz, C₆D₆) δ: 57.84. Anal. calcd for C₃₃H₅₂BN₃Si: C 74.83, H 9.90, N 7.93; found C 74.76, H 9.87, N 8.05.

3.2.3 (L)[(1,5-C₈H₁₄)B(2,4,6-Me₃C₆H₂)N]SiOC(Ph)₂ (**4**)的合成

称取 **1** (0.51 g, 1 mmol)和二苯基甲酮(0.18 g, 1 mmol), 溶解于甲苯溶剂(10 mL), 在室温下搅拌反应 10 h, 溶液变为无色. 减压移去溶剂, 收集固体, 经冷的己烷(−20 °C, 5 mL)洗涤, 得到脱离溶剂的白色固体产物 **4**, 0.58 g, 产率 82%. m.p. 125 °C; ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ: 0.56 (s, 8H, CMe₃), 1.31 (s, 10H, CMe₃), 1.67~1.83 (m, 4H, C₈H₁₄), 1.85~1.92 (m, 4H, C₈H₁₄), 1.95~2.04 (m, 2H, C₈H₁₄), 2.11 (s, 3H, *p*-Me), 2.14 (s, 3H, *o*-Me), 2.12~2.25 (m, 4H, C₈H₁₄), 2.54 (s, 3H, *o*-Me), 6.76 (s, 1H, C₆H₂), 6.76~6.97 (m, 4H, C₆H₅), 7.01~7.14 (m, 3H, C₆H₅), 7.16~7.27 (m, 1H, C₆H₂), 7.30~7.36 (m, 4H, C₆H₅), 7.95~8.04 (m, 4H, C₆H₅); ¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆) δ: 18.70 (C₈H₁₄), 20.37 (CMe₃), 20.95 (*p*-Me), 20.99, 22.86 (*o*-Me), 23.54, 25.39, 28.83, 30.36, 31.59, 32.97, 33.74, 34.51 (C₈H₁₄), 53.49, 53.97 (CMe₃), 78.58 (SiC), 124.03, 124.34, 125.74, 126.50, 127.17, 127.27, 128.93, 128.96, 129.28, 129.45, 129.73, 129.85, 131.73, 132.20, 133.67, 135.89, 136.47, 137.94, 144.60, 147.58, 150.12 (C₆H₂, C₆H₅), 175.88 (PhC); ²⁹Si NMR (79 MHz, C₆D₆) δ: −113.00. Anal. calcd for C₄₆H₆₂BN₃OSi: C 77.67, H 8.40, N 6.04; found C 78.17, H 8.21, N 5.74.

3.2.4 (L)[(1,5-C₈H₁₄)B(2,6-*i*-Pr₂C₆H₃)N]SiOC(Ph)₂ (**5**)的合成

称取化合物 **2** (0.56 g, 1 mmol)和二苯基甲酮(0.18 g, 1 mmol), 溶解于甲苯溶剂(10 mL), 在室温下搅拌反应

10 h 后, 溶液变为无色. 减压除去溶剂, 收集固体, 经冷的己烷(−20 °C, 5 mL)洗涤, 得到脱离溶剂的白色固体产物 **5**, 0.57 g, 产率 78%. m.p. 132 °C; ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6) δ : 0.34 (d, $^3J_{\text{HH}}=6.6$ Hz, 3H, CHMe_2), 1.18 (d, $^3J_{\text{HH}}=6.6$ Hz, 3H, CHMe_2), 0.95 (s, 9H, CMe_3), 1.29 (s, 9H, CMe_3), 1.42 (d, $^3J_{\text{HH}}=6.6$ Hz, 3H, CHMe_2), 2.08 (d, $^3J_{\text{HH}}=6.6$ Hz, 3H, CHMe_2), 1.53~1.58 (m, 2H, C_8H_{14}), 1.62~1.68 (m, 4H, C_8H_{14}), 1.87~1.93 (m, 2H, C_8H_{14}), 2.00~2.04 (m, 2H, C_8H_{14}), 1.08~1.11 (m, 1H, C_8H_{14}), 2.18~2.23 (m, 1H, C_8H_{14}), 2.35~2.39 (m, 2H, C_8H_{14}), 3.39 (sept, $^3J_{\text{HH}}=6.6$ Hz, 1H, CHMe_2), 3.79 (sept, $^3J_{\text{HH}}=6.6$ Hz, 1H, CHMe_2), 6.77~6.87 (m, 3H, C_6H_3), 6.91~7.02 (m, 4H, C_6H_5), 7.04~7.09 (m, 2H, C_6H_5), 7.22~7.31 (m, 4H, C_6H_5), 7.33~7.40 (m, 1H, C_6H_5), 7.42~7.45 (m, 1H, C_6H_5), 7.67~7.73 (m, 1H, C_6H_5), 7.72~7.78 (m, 2H, C_6H_5); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6 , 298 K) δ : 22.14 (CHMe_2), 22.68, 23.24 (C_8H_{14}), 23.74, 24.02 (CHMe_2), 24.90, 25.25, 25.90, 26.53, 27.24 (CHMe_2), 27.53, 28.35 (CHMe_2), 30.88, 31.59, 31.98, 32.79, 34.18, 36.60 (C_8H_{14}), 33.31, 33.34 (CMe_3), 53.89, 54.44 (CMe_3), 72.06 (SiC), 122.67, 124.40, 124.84, 124.88, 125.41, 125.44, 127.07, 127.82, 128.00, 128.47, 129.77, 129.85, 131.72, 133.04, 137.94, 142.67, 145.45, 147.03, 147.53, 151.89, 173.96 (C_6H_3 , C_6H_5), 195.31 (PhC); ^{29}Si NMR (79 MHz, C_6D_6) δ : −115.01. Anal. calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{64}\text{BN}_3\text{OSi}$: C 78.13, H 8.74, N 5.69; found C 78.23, H 8.47, N 5.72.

3.2.5 (L)[(1,5- C_8H_{14})B(2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$)N]Si(H)OC(C_{14}H_9) (**6**)的合成

称取 **1** (0.51 g, 1 mmol) 与蒽酮(0.19 g, 1 mmol), 溶解于甲苯溶剂(10 mL), 在室温下搅拌反应 10 h, 溶液变为黄色. 减压移去溶剂, 收集固体, 经冷的己烷(−20 °C, 5 mL)洗涤得到黄色固体产物 **6**, 0.40 g, 产率 57%. m.p. 105 °C; ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ : 1.03 (s, 18H, CMe_3), 1.64~1.67 (m, 2H, C_8H_{14}), 1.74~1.77 (m, 2H, C_8H_{14}), 1.83~1.88 (m, 4H, C_8H_{14}), 1.93~1.97 (m, 4H, C_8H_{14}), 2.04~2.07 (m, 2H, C_8H_{14}), 2.21 (s, 3H, *p*-Me), 2.65 (s, 3H, *o*-Me), 2.87 (s, 3H, *o*-Me), 5.76 (s, 1H, SiH), 6.87 (s, 1H, C_6H_2), 6.97 (s, 1H, C_6H_2), 7.05~7.09 (m, 4H, C_6H_5 , C_{14}H_9), 7.35~7.99 (m, 8H, C_6H_5 , C_{14}H_9), 8.89~8.96 (m, 2H, C_6H_5 , C_{14}H_9); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6 , 298 K) δ : 18.69, 20.45 (C_8H_{14}), 21.14, 22.17 (*p*-Me), 22.67 (C_8H_{14}), 23.42 (*o*-Me), 27.08 (C_8H_{14}), 31.58 (CMe_3), 31.79, 32.97, 34.03, 34.76 (C_8H_{14}), 54.48 (CMe_3), 119.52, 123.33, 124.92, 125.08, 125.23, 128.29, 128.32, 128.89, 129.03, 129.48, 129.59, 132.94, 133.18, 133.21, 135.06,

135.44, 135.85, 135.87, 146.66, 149.97, 150.00 (C_{14}H_9 , C_6H_2), 132.97 (OC), 171.16 (PhC); ^{29}Si NMR (79 MHz, C_6D_6) δ : −91.11; Anal. calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{BN}_3\text{OSi}$: C 77.83, H 8.52, N 5.92; found C 78.03, H 8.62, N 5.96.

3.2.6 (L)[(1,5- C_8H_{14})B(2,6- $\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$)N]Si(H)OC(C_{14}H_9) (**7**)的合成

称取 **2** (0.56 g, 1 mmol) 和蒽酮(0.19 g, 1 mmol), 溶解于甲苯溶剂(10 mL), 在室温下搅拌反应 10 h, 溶液变为无色. 减压移去溶剂, 收集固体, 经冷的己烷(−20 °C, 5 mL)洗涤, 得到脱离溶剂的白色固体产物 **7**, 0.49 g, 产率 65%. m.p. 151 °C; ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ : 0.94 (s, 9H, CMe_3), 0.99 (d, $^3J_{\text{HH}}=6.6$ Hz, 3H, CHMe_2), 1.18 (d, $^3J_{\text{HH}}=6.6$ Hz, 3H, CHMe_2), 1.40 (s, 9H, CMe_3), 1.42 (d, 3H, CHMe_2), 1.58 (d, $^3J_{\text{HH}}=6.6$ Hz, 3H, CHMe_2), 1.64~1.74 (m, 6H, C_8H_{14}), 1.84~2.07 (m, 4H, C_8H_{14}), 2.29~2.54 (m, 4H, C_8H_{14}), 3.53 (sept, $^3J_{\text{HH}}=6.6$ Hz, 1H, CHMe_2), 4.07 (sept, $^3J_{\text{HH}}=6.6$ Hz, 1H, CHMe_2), 5.81 (s, 1H, SiH), 6.77~8.02 (m, 17H, C_6H_3 , C_6H_5 , C_{14}H_9); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6 , 298 K) δ : 21.97 (CHMe_2), 22.67, 23.33 (C_8H_{14}), 24.02 (CHMe_2), 24.38, 24.85 (C_8H_{14}), 25.24, 25.78 (CHMe_2), 26.06, 27.73, 28.45 (CMe_3), 32.02, 32.89 (C_8H_{14}), 32.98, 33.87 (C_8H_{14}), 34.05, 35.11 (CMe_3), 54.65, 56.00 (CMe_3), 120.38, 122.99, 123.69, 124.23, 124.48, 124.50, 124.80, 125.24, 126.27, 128.62, 128.76, 138.46, 141.77, 144.88, 146.47, 147.06, 147.78 (C_6H_3 , C_6H_5 , C_{14}H_9), 132.61 (OC), 163.01 (PhC); ^{29}Si NMR (79 MHz, C_6D_6) δ : −62.42. Anal. calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{58}\text{BN}_3\text{OSi}$: C 78.27, H 8.85, N 5.59; found C 78.54, H 8.87, N 5.54.

3.2.7 (L)[(1,5- C_8H_{14})B(1-Ad)N]Si(H)OC(C_{14}H_9) (**8**)的合成

称取 **3** (0.53 g, 1 mmol) 和蒽酮(0.19 g, 1 mmol), 溶解于甲苯溶剂(10 mL), 在室温下搅拌反应 10 h, 溶液变为无色. 减压除去溶剂, 收集固体, 经冷的己烷(−20 °C, 5 mL)洗涤, 得到脱离溶剂的白色固体产物 **8**, 0.45 g, 产率 62%. m.p. 163 °C; ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6) δ : 1.32 (s, 18H, CMe_3), 1.63~1.66 (m, 3H, Ad-H), 1.72~1.75 (m, 4H, Ad-H), 1.82~1.86 (m, 4H, Ad-H), 2.72~2.79 (m, 4H, Ad-H), 2.11~2.16 (m, 6H, C_8H_{14}), 2.65~2.67 (m, 8H, C_8H_{14}), 6.86 (s, 1H, SiH), 6.79~8.91 (m, 14H, C_6H_5 , C_{14}H_9); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6 , 298 K) δ : 22.68, 29.24 (C_8H_{14}), 30.99 (CMe_3), 31.59, 32.27 (C_8H_{14}), 33.11, 33.33, 36.59 (Ad-C), 44.39 (CMe_3), 55.25 (C_8H_{14}), 57.87 (Ad-C), 118.67, 123.17, 123.78, 125.21, 126.84, 127.12, 127.43, 128.20, 128.35, 129.48, 138.77

(C₆H₅, C₁₄H₉), 133.12 (OC), 149.34 (PhC); ²⁹Si NMR (79 MHz, C₆D₆) δ : -23.48; Anal. calcd for C₄₅H₅₈BN₃OSi: C 77.76, H 8.89, N 5.79; found C 77.87, H 8.87, N 5.74.

3.2.8 (L)[(1,5-C₈H₁₄)B(2,4,6-Me₃C₆H₂)N]SiO₂C₂(Ph)₂ (9)的合成

称取 **1** (2.56 g, 5 mmol)和二苯乙二酮(0.39 g, 5 mmol), 溶解于甲苯溶剂(10 mL), 在室温下搅拌反应 10 h, 溶液变为黄色. 减压移去溶剂, 收集固体, 经冷的己烷(-20 °C, 5 mL)洗涤, 得到黄色固体产物 **9**, 0.58 g, 产率 80%. m.p. 135 °C; ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ : 1.32 (s, 18H, CMe₃), 1.61~1.64 (m, 2H, C₈H₁₄), 1.80~1.83 (m, 2H, C₈H₁₄), 1.92~1.95 (m, 4H, C₈H₁₄), 2.09~2.11 (m, 4H, C₈H₁₄), 2.33~2.39 (m, 2H, C₈H₁₄), 2.05 (s, 3H, *p*-Me), 2.62 (s, 6H, *o*-Me), 6.71 (s, 2H, C₆H₂), 6.92~7.00 (m, 6H, C₆H₅), 7.09~7.23 (m, 5H, C₆H₅), 7.64~7.70 (m, 4H, C₆H₅); ¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆, 298 K) δ : 20.25 (*o*-Me), 20.67, 21.27 (C₈H₁₄), 21.66 (*o*-Me), 22.86 (C₈H₁₄), 23.52 (*p*-Me), 25.50, 26.30, 31.57 (C₈H₁₄), 32.35 (CMe₃), 32.95, 33.84, 34.35 (C₈H₁₄), 54.41 (CMe₃), 126.22, 126.98, 127.16, 127.54, 127.73, 128.68, 128.85, 129.05, 129.43, 129.64, 132.81, 133.06, 134.07, 135.29, 136.04, 136.70 (C₆H₂, C₆H₅), 141.95 (C=), 175.95 (PhC); ²⁹Si NMR (79 MHz, C₆D₆) δ : -96.31; Anal. calcd for C₄₆H₅₈BN₃O₂Si: C 76.33, H 8.08, N 5.80; found C 76.53, H 7.98, N 5.82.

3.2.9 (L)[(1,5-C₈H₁₄)B(2,6-*i*-Pr₂C₆H₃)N]SiO₂C₂(Ph)₂ (10)的合成

称取 **2** (0.56 g, 1 mmol)与二苯乙二酮(0.21 g, 1 mmol), 溶解于甲苯溶剂(10 mL), 在室温下搅拌反应 10 h, 溶液变为无色. 减压移去溶剂, 收集固体, 经冷的己烷(-20 °C, 5 mL)洗涤, 得到脱离溶剂的白色固体产物 **10**, 0.63 g, 产率 80%. m.p. 156 °C; ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ : 1.20 (d, ³J_{HH}=6.6 Hz, 6H, CHMe₂), 1.36 (s, 18H, CMe₃), 1.38 (d, ³J_{HH}=6.6 Hz, 6H, CHMe₂), 1.57~1.60 (m, 2H, C₈H₁₄), 1.75~1.78 (m, 2H, C₈H₁₄), 2.03~2.05 (m, 6H, C₈H₁₄), 2.41~2.43 (m, 4H, C₈H₁₄), 3.73 (sept, ³J_{HH}=6.6 Hz, 2H, CHMe₂), 6.89~6.96 (m, 6H, C₆H₃, C₆H₅), 7.10~7.91 (m, 12H, C₆H₃, C₆H₅); ¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆, 298 K) δ : 22.22, 22.73, 23.42, 24.36, 24.86, 25.41, 26.97, 27.48 (CHMe₂), 27.80, 28.55, 29.82, 32.12 (CMe₃), 33.62, 34.87 (C₈H₁₄), 54.30 (CMe₃), 123.92, 125.11, 126.27, 128.70, 129.22, 129.50, 129.65, 133.17, 134.09, 135.02, 136.88, 140.91 (C₆H₃, C₆H₅), 147.14 (C=), 174.77 (PhC); ²⁹Si NMR (79 MHz, C₆D₆) δ : -95.96. Anal. calcd for C₅₀H₆₈BN₃O₂Si: C 76.80, H 8.77, N 5.37; found C 76.65, H 8.71, N 5.38.

3.2.10 (L)[(1,5-C₈H₁₄)B(1-Ad)N]SiO₂C₂(Ph)₂ (11)的合成

称取 **3** (0.53 g, 1 mmol)和二苯乙二酮(0.21 g, 1 mmol), 溶解于甲苯溶剂(10 mL), 在室温下搅拌反应 10 h, 溶液变为无色. 减压移去溶剂, 收集固体, 经冷的己烷(-20 °C, 5 mL)洗涤, 得到脱离溶剂的白色固体产物 **11**, 0.53 g, 产率 72%. m.p. 172 °C; ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆) δ : 1.30 (s, 18H, CMe₃), 1.65~1.68 (m, 9H, Ad-H), 1.82~2.04 (m, 2H, C₈H₁₄), 2.08~2.11 (m, 4H, C₈H₁₄), 2.17~2.21 (m, 3H, C₈H₁₄), 2.27~2.31 (m, 3H, C₈H₁₄), 2.26~2.82 (m, 2H, C₈H₁₄), 2.47~2.61 (m, 6H, Ad-H), 6.83~6.88 (m, 1H, C₆H₅), 6.90~6.95 (m, 3H, C₆H₅), 7.00~7.05 (m, 2H, C₆H₅), 7.15~7.21 (m, 5H, C₆H₅), 7.91~7.96 (m, 4H, C₆H₅); ¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆) δ : 22.85, 23.11, 27.69, 29.83, 30.46, 31.39, 31.65, 33.63, 34.03, 36.82, 43.13, 43.45, 54.18, 57.20, 59.54 (CMe₃, CMe₃, Ad-C, C₈H₁₄), 126.57, 128.70, 129.25, 129.66, 133.21, 134.08, 135.73, 136.47 (C₆H₅), 171.95 (C=), 194.18 (PhC); ²⁹Si NMR (79 MHz, C₆D₆) δ : -93.92. Anal. calcd for C₄₇H₆₂BN₃O₂Si: C 76.29, H 8.45, N 5.68; found C 76.12, H 8.54, N 5.49.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **3**、**5**~**6** 和 **8**~**10** 的晶体解析数据以及化合物 **3**~**11** 的 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Sheldrick, W. S. *Org. Silicon Compd.* **1989**, *1*, 227.
- [2] Cong, S.; Liu, M.; Peng, S.; Zheng, Q.; Li, M.; Guo, Y.; Luo, F. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 384 (in Chinese). (从思琪, 刘梦亚, 彭思远, 郑秋翠, 李梦娇, 郭艳, 罗斐贤, 有机化学, **2022**, *42*, 384.)
- [3] Wang, M.; Yu, M.; Wang, W.; Lin, W.; Luo, F. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 3145 (in Chinese). (王明凤, 余茂栋, 王文蜀, 林伟立, 罗斐贤, 有机化学, **2019**, *39*, 3145.)
- [4] Qin, X.; Liu, X.; Guo, C.; Wu, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 60 (in Chinese). (秦晓飞, 刘晓燕, 郭彩红, 武海顺, 有机化学, **2016**, *36*, 60.)
- [5] So, C.-W.; Roesky, H. W.; Magull, J.; Oswald, R. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3948.
- [6] Azhakar, R.; Ghadwal, R. S.; Roesky, H. W.; Wolf, H.; Stalke, D. *Organometallics* **2012**, *31*, 4588.
- [7] So, C.-W.; Roesky, H. W.; Gurubasavaraj, P. M.; Oswald, R. B.; Gamer, M. T.; Jones, P. G.; Blaurock, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12049.
- [8] Yeong, H.-X.; Lau, K.-C.; Xi, H.-W.; Hwa Lim, K.; So, C.-W. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 371.
- [9] Azhakar, R.; Roesky, H. W.; Holstein, J. J.; Pröpper, K.; Dittrich, B. *Organometallics* **2012**, *32*, 358.
- [10] Breit, N. C.; Szilvási, T.; Inoue, S. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9312.
- [11] Inoue, S.; Wang, W.; Präsang, C.; Asay, M.; Irran, E.; Driess, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2868.

- [12] Azhakar, R.; Pröpper, K.; Dittrich, B.; Roesky, H. W. *Organometallics* **2012**, *31*, 7586.
- [13] Breit, N. C.; Eisenhut, C.; Inoue, S. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5523.
- [14] Benedek, Z.; Szilvási, T. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 5077.
- [15] Mo, Z.; Szilvási, T.; Zhou, Y.; Yao, S.; Driess, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 3699.
- [16] Braunschweig, H.; Breckner, T.; Deißberger, A.; Dewhurst, R. D.; Gackstatter, A.; Gärtner, A.; Hofmann, A.; Kupfer, A.; Prieschl, D.; Thiess, T.; Wang, S. R. *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23*, 9491.
- [17] Li, J.; Liu, Y.; Kundu, S.; Keil, H.; Zhu, H.; Herbst-Irmer, R.; Stalke, D.; Roesky, H. W. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 7910.
- [18] Zhao, Y.; Chen, Y.; Zhang, L.; Li, J.; Peng, Y.; Chen, Z.; Jiang, L.; Zhu, H. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 5215.
- [19] Kuczkowski, R. L.; Bryan, P. S. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 200.
- [20] Noeth, H.; Staudigl, R.; Wagner, H. U. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 706.
- [21] Ghadwal, R. S.; Sen, S. S.; Roesky, H. W.; Granitzka, M.; Kratzert, D.; Merkel, S.; Stalke, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 3952.
- [22] Gehrhus, B.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F. *Organometallics* **1997**, *16*, 4861.
- [23] Ishida, S.; Iwamoto, T.; Kira, M. *Organometallics* **2010**, *29*, 5526.
- [24] Khoo, S.; Shan, Y.-L.; Yang, M.-C.; Li, Y.; Su, M.-D.; So, C.-W. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 5879.
- [25] Tavčar, G. P.; Sen, S. S.; Roesky, H. W.; Hey, J.; Kratzert, D.; Stalke, D. *Organometallics* **2010**, *29*, 3930.
- [26] Asay, M.; Inoue, S.; Driess, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 9589.

(Cheng, F.)