

硼-10 富集硼烷 Lewis 碱加合物的合成

梁沙沙^a 马艳娜^{*,a} 陈学年^{*,a,b}^(^a 郑州大学化学学院 郑州 450001)^(^b 河南师范大学化学化工学院 河南新乡 453007)

摘要 天然硼中主要含有两种稳定同位素,即硼-10和硼-11,丰度分别为19.78%和80.22%。其中,富集的硼-10同位素在核工业以及放射治疗癌症等方面有重要应用。因此,硼-10富集含硼化合物的合成具有重要的研究意义。硼烷类化合物是合成这类化合物的主要起始原料,但是目前合成硼-10富集硼烷化合物的方法还比较少。以商业可得的硼-10富集硼酸为起始原料,首先采用改进的文献方法合成了硼-10富集的 $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$, $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$ 与碘单质反应生成乙硼烷($^{10}\text{B}_2\text{H}_6$),然后,乙硼烷与各种 Lewis 碱进行配位,得到了一系列硼-10富集的硼烷 Lewis 碱加合物,包括四氢呋喃硼烷($\text{THF}\cdot^{10}\text{BH}_3$)、二甲基硫醚硼烷($\text{DMS}\cdot^{10}\text{BH}_3$)、*N,N*-二甲基苯胺硼烷($\text{DMA}\cdot^{10}\text{BH}_3$)、氨硼烷($\text{NH}_3\cdot^{10}\text{BH}_3$)、三甲胺硼烷($\text{Me}_3\text{N}\cdot^{10}\text{BH}_3$)、三苯基磷硼烷($\text{Ph}_3\text{P}\cdot^{10}\text{BH}_3$)和*N*-杂环卡宾硼烷($\text{IPr}\cdot^{10}\text{BH}_3$, $\text{IPr}=1,3\text{-双}(2,6\text{-二异丙基苯基})\text{咪唑-2-亚基}$)。该方法操作简单,反应收率高,为硼-10富集化合物的合成提供了物质基础。

关键词 硼-10富集同位素; $^{10}\text{B}(\text{OH})_3$; $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$; $\text{L}\cdot^{10}\text{BH}_3$

Synthesis of ^{10}B -Enriched Borane Lewis Base AdductsLiang, Shasha^a Ma, Yanna^{*,a} Chen, Xuenian^{*,a,b}^(^a College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)^(^b School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang, Henan 453007)

Abstract In nature, boron is composed of a mixture of two stable isotopes, ^{10}B (19.78%) and ^{11}B (80.22%). The isotopical ^{10}B -enriched compounds play important roles in many fields, such as the nuclear industry and cancer radiate treatment. Therefore, the syntheses of such kind of compounds is of important significance. These isotopical ^{10}B -enriched compounds can be prepared from ^{10}B -enriched boranes, however, the synthetic methods of such boranes are few. Herein, the synthetic methods of ^{10}B -enriched $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$, $\text{THF}\cdot^{10}\text{BH}_3$, $\text{DMS}\cdot^{10}\text{BH}_3$, $\text{DMA}\cdot^{10}\text{BH}_3$, $\text{NH}_3\cdot^{10}\text{BH}_3$, $\text{Me}_3\text{N}\cdot^{10}\text{BH}_3$, $\text{Ph}_3\text{P}\cdot^{10}\text{BH}_3$, and $\text{IPr}\cdot^{10}\text{BH}_3$ were developed. Firstly, $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$ was synthesized with commercially available $^{10}\text{B}(\text{OH})_3$ as starting material based on the modified literature methods. Then the reaction of $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$ and I_2 provided $^{10}\text{B}_2\text{H}_6$, which could rapidly react with different Lewis bases to afford corresponding $\text{L}\cdot^{10}\text{BH}_3$. Undoubtedly, these approaches provide convenient ways for the synthesis of ^{10}B -enriched compounds.

Keywords ^{10}B -enriched isotope; $^{10}\text{B}(\text{OH})_3$; $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$; $\text{L}\cdot^{10}\text{BH}_3$

有机硼化合物在合成化学、材料科学及医药等领域都有广泛应用,因此有机硼化合物的合成一直是有机化学家们的研究热点。硼氢化钠(NaBH_4)和小分子硼烷加合物是合成这类有机硼化合物的重要原料。例如,四氢呋喃硼烷($\text{THF}\cdot\text{BH}_3$)、二甲基硫醚硼烷($\text{DMS}\cdot\text{BH}_3$)和氨硼烷($\text{NH}_3\cdot\text{BH}_3$)被广泛应用于 $\text{C}=\text{C}$ 双键的硼氢化反应及 $\text{C}=\text{X}$ 双键($\text{X}=\text{O}, \text{N}$)还原反应^[1]; 而频哪醇硼烷和儿茶酚硼烷又可以应用于催化 $\text{C}-\text{B}$ 键的合成^[2]。 NaBH_4 、 $\text{DMS}\cdot\text{BH}_3$ 、 $\text{THF}\cdot\text{BH}_3$ 、 $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ 和 $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ 是合成多

面体硼烷及碳硼烷的起始原料^[3]。近年来,氮原子配位的稳定硼烷加合物受到了广泛关注^[4],已经被成功用于烯(炔)烃的硼氢化、 $\text{C}-\text{H}$ 键硼化及卡宾对 $\text{B}-\text{H}$ 键的插入等反应中,为有机硼化合物的合成提供了新思路和新方法^[5]。

天然硼元素有两种稳定的同位素 ^{10}B 和 ^{11}B , 丰度分别为 19.78% 和 80.22%。其中,富集的 ^{10}B 同位素在军用防护、核工业及癌症放射治疗等方面具有重要应用。硼中子俘获治疗(BNCT)是针对恶性肿瘤的最佳治疗手段

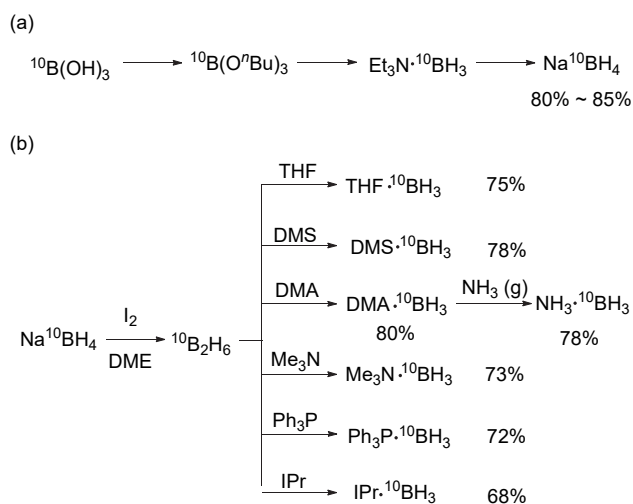
* Corresponding authors. E-mail: xuenian_chen@zzu.edu.cn; mayanna@zzu.edu.cn

Received February 28, 2023; revised April 25, 2023; published online April 26, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22171246, 22271256).

国家自然科学基金(Nos. 22171246, 22271256)资助项目。

之一^[6]. BNCT 的细胞杀伤力源于非放射性同位素 ^{10}B 俘获低能热中子后发生核裂变反应产生 α 粒子和反冲 ^7Li 核, 它们具有高线性能量转移和高相对生物有效性, 能对肿瘤细胞产生致死性伤害. BNCT 治疗技术发展的关键问题之一是硼-10 富集硼药的研发, 而 NaBH_4 和硼烷 Lewis 碱加合物是合成含硼有机化合物的重要原料. 因此, 硼-10 富集 $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$ 和硼烷 Lewis 碱加合物 $\text{L}\cdot^{10}\text{BH}_3$ 的合成具有重要的研究意义. 目前, 硼-10 富集的 $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$ 的合成已有文献报道^[7], 而硼烷 Lewis 碱加合物 $\text{L}\cdot^{10}\text{BH}_3$ 的合成则鲜有报道. 我们以硼-10 富集的硼酸为起始原料, 通过改进的文献合成方法, 首先合成了硼-10 富集的 $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$ (Scheme 1, a). $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$ 与碘单质反应生成乙硼烷^[8], 然后, 乙硼烷与各种 Lewis 碱进行配位, 得到了一系列硼-10 富集的硼烷 Lewis 碱加合物 $\text{L}\cdot^{10}\text{BH}_3$, 包括 $\text{THF}\cdot^{10}\text{BH}_3$ 、 $\text{DMS}\cdot^{10}\text{BH}_3$ 、 $\text{DMA}\cdot^{10}\text{BH}_3$ 、 $\text{NH}_3\cdot^{10}\text{BH}_3$ 、 $\text{Me}_3\text{N}\cdot^{10}\text{BH}_3$ 、 $\text{Ph}_3\text{P}\cdot^{10}\text{BH}_3$ 和 $\text{IPr}\cdot^{10}\text{BH}_3$ (Scheme 1, b).



图式 1 $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$ 和 Lewis 碱硼烷加合物 $\text{L}\cdot^{10}\text{BH}_3$ 的合成
Scheme 1 Synthesis of $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$ and borane lewis base adducts $\text{L}\cdot^{10}\text{BH}_3$

1 结果与讨论

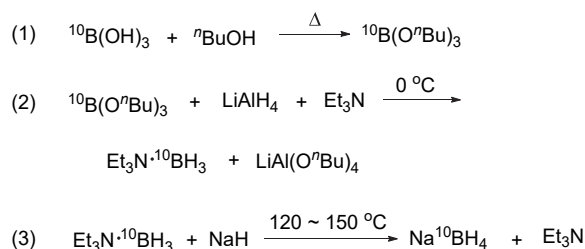
1.1 $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$ 的合成

首先, 以商业可得的硼-10 富集的硼酸为原料, 通过改进 Hawthorne 的方法^[7a], 以 80%~85% 的总收率合成了硼-10 富集的 $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$ (Scheme 2). 在第二步反应中, 改变 LiAlH_4 和 Et_3N 的用量, 使得 $\text{Et}_3\text{N}\cdot^{10}\text{BH}_3$ 的收率提高到了 83%~88%.

1.2 $\text{L}\cdot^{10}\text{BH}_3$ 的合成

随后, $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$ 与碘单质在乙二醇二甲醚(DME)中反应产生乙硼烷气体^[8], 乙硼烷气体通入到四氢呋喃溶

液中得到 $\text{THF}\cdot^{10}\text{BH}_3$, 收率为 75% (Scheme 1)^[8], 通入到



图式 2 $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$ 的合成
Scheme 2 Synthesis of $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$

二甲硫醚(DMS)溶液中则得到 $\text{DMS}\cdot^{10}\text{BH}_3$, 收率为 78%^[8]. 乙硼烷气体中含有少量的溶剂 DME, 需要在乙硼烷气体产生装置与反应装置中间增加冷却装置, 除去 DME. 乙硼烷气体通入到 *N,N*-二甲基苯胺(DMA)的 DME 溶液中, 可以分离得到硼-10 富集的 $\text{DMA}\cdot^{10}\text{BH}_3$ ^[9]. 向 $\text{DMA}\cdot^{10}\text{BH}_3$ 的甲苯溶液中通入氨气, 可以以 78% 的总收率得到硼-10 富集的氨硼烷 $\text{NH}_3\cdot^{10}\text{BH}_3$ ^[9]. 把乙硼烷通入到三甲胺的四氢呋喃溶液中, 可以得到 $\text{Me}_3\text{N}\cdot^{10}\text{BH}_3$, 收率为 73%^[10]. 最后, 向三苯基膦和 1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑-2-亚基(IPr)的 DME 溶液中通入乙硼烷气体, 分别以 72% 和 68% 的收率得到了 $\text{Ph}_3\text{P}\cdot^{10}\text{BH}_3$ 和 $\text{IPr}\cdot^{10}\text{BH}_3$. 以上产物收率均以 $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$ 的投料计算.

值得注意的是, 虽然乙硼烷可以和 THF, DMS, DMA, Me_3N , Ph_3P 以及 IPr 的溶液直接反应, 生成相应的 Lewis 碱硼烷加合物, 但是, 当乙硼烷直接通入氨溶液或液氨中反应时, 由于 B—H 键和 N—H 键之间的双氢键作用, 会产生大量的被称作“二氨合乙硼烷”($[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2][\text{BH}_4]$)的离子型化合物^[11]. 所以, $\text{NH}_3\cdot^{10}\text{BH}_3$ 的合成需要先合成 $\text{DMA}\cdot^{10}\text{BH}_3$ 的甲苯溶液, 然后再通过取代反应, 用 NH_3 强碱取代硼烷加合物中的 DMA 弱碱, 生成新的 $\text{NH}_3\cdot^{10}\text{BH}_3$ 硼烷加合物^[9].

1.3 核磁谱图分析

^{10}B 和 ^{11}B 的自旋量子数分别为 3 和 3/2, 与常见自旋量子数为 1/2 的球形核不同, 为椭圆形核, 具有四极矩, 四极弛豫作用导致核的弛豫衰减很快, 使得与硼相连的氢原子的谱线变宽, 同时, 由于 ^{10}B 与 ^{11}B 对氢的耦合, 使得硼烷化合物中硼原子上的氢多数为鼓包, 而 NaBH_4 的氢谱则可以清晰的看出 ^{11}B 与 ^{10}B 对氢原子的裂分, 谱线比较尖锐(图 1). 这是由于 BH_4^- 的对称性高, 弛豫变慢. ^{10}B 的自旋量子数为 3, 因此, 对氢原子的裂分为七重峰, 偶合常数为 27.3 Hz. ^{11}B 的自旋量子数为 3/2, 因此, 对氢原子的裂分为四重峰, 偶合常数为 78.4 Hz. 同样的, NaBH_4 的硼谱也是尖锐的五重峰(图 2)^[12].

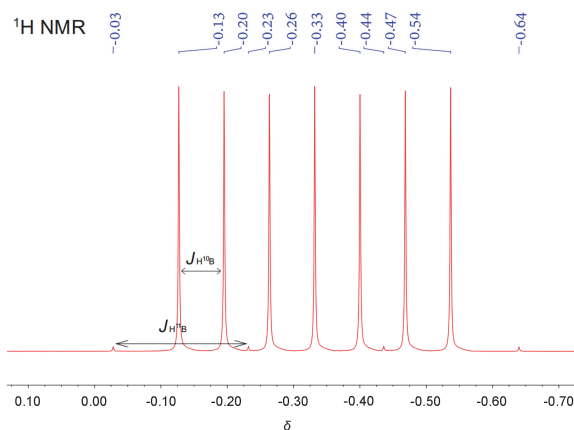


图1 $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$ (^{10}B 含量为 99%) 的 ^1H NMR 谱

Figure 1 ^1H NMR spectrum of $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$ (the content of ^{10}B is 99%)

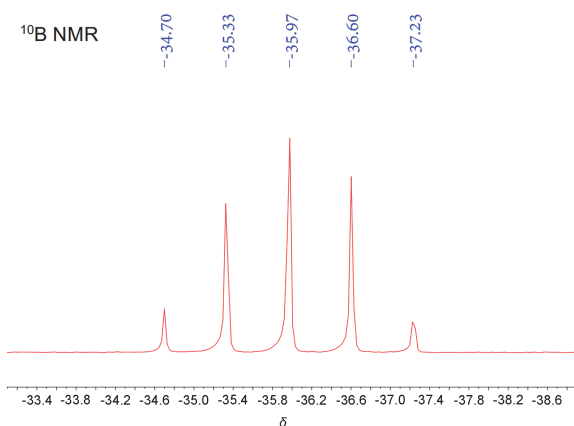


图2 $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$ (^{10}B 含量为 99%) 的 ^{10}B NMR 谱

Figure 2 ^{10}B NMR spectrum of $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$ (the content of ^{10}B is 99%)

2 结论

综上所述,以商业可得的硼-10 富集的硼酸为起始原料,通过改进Hawthorne的方法,首先合成了硼-10 富集的 $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$, $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$ 与碘单质反应生成乙硼烷. 乙硼烷进一步与各种 Lewis 碱反应,可以得到一系列硼-10 富集的硼烷 Lewis 碱加合物. 该方法的建立,为硼-10 富集含硼有机化合物的合成提供了物质基础.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁谱使用 Bruker 400 MHz 核磁共振波谱仪测定,以 CDCl_3 、 $\text{DMSO}-d_6$ 、 $\text{THF}-d_8$ 、 CD_3CN 为溶剂, TMS 为内标. 熔点使用仪电物光 SGW X-4B 显微熔点仪测定. 实验所用药品、试剂均购买自安耐吉或乐研等试剂公司,其中 10-硼酸购自辽宁鸿昊化学工业股份有限公司,丰度为 95.8%和 99%.

3.2 $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$ 的合成

在 300 mL 的圆底烧瓶中加入磁子、10-硼酸(0.20 mol, 12.17 g)和正丁醇(1.30 mol, 119 mL),将反应混合物在氮气流中加热至回流,回流温度为 110 $^\circ\text{C}$,随后继续升温至 150 $^\circ\text{C}$ 蒸馏,直至不再有馏分流出. 在氮气氛围下冷却,得无色透明液体 $^{10}\text{B}(\text{O}^i\text{Bu})_3$,收率 99%.

在 300 mL 的圆底烧瓶中加入磁子、 LiAlH_4 (0.10 mol, 3.80 g)、80 mL 无水乙醚,搅拌得到悬浮液,再加入无水 Et_3N (0.12 mol, 16.7 mL). 将所得混合物在冰水浴中冷却,低温下缓慢滴加 $^{10}\text{B}(\text{O}^i\text{Bu})_3$ (0.10 mol, 22.90 g). 滴加完毕,除去冰水浴,于室温下再恒定搅拌 1 h. 反应结束后,用砂芯漏斗过滤沉淀,二氯甲烷洗涤,所得滤液除去 DCM,再用真空泵抽走过量的三乙胺,得到无色透明液体 $\text{Et}_3\text{N}\cdot^{10}\text{BH}_3$,收率 88%.

在 100 mL 圆底烧瓶中加入磁子、 NaH (0.05 mol, 1.20 g)、无水十二烷或者无水十氢萘(25 mL)和 $\text{Et}_3\text{N}\cdot^{10}\text{BH}_3$ (0.055 mol, 6.27 g),搅拌并在氮气氛围中加热至 120 $^\circ\text{C}$,直到三乙胺开始蒸馏出来. 2 h 内缓慢升温至 150 $^\circ\text{C}$,直至不再有馏分流出. 在氮气氛围中冷却混合物,随后针桥过滤除去反应液,并用无水正己烷洗涤沉淀. 油泵真空干燥,得到白色固体 $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$,收率 99%. 白色固体, m.p. > 320 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) δ : -0.34 (septet, $J=27.3$ Hz, 4H); $^1\text{H}\{^{10}\text{B}\}$ NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) δ : -0.34 (s, 4H); ^{10}B NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 43 MHz) δ : -35.71 (quintet, $J=27.3$ Hz); $^{10}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 43 MHz) δ : -35.73 (s).

3.3 硼烷 Lewis 碱加合物的合成

通用反应流程: 取一干燥的 100 mL 带 Schlenk 支口的两颈烧瓶,高温烘烤除去水分. 在手套箱中,向上述反应瓶中加入磁子和 $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$ (10 mmol, 368.30 mg),将反应瓶封好后移出手套箱,加入 DME (5 mL). 另取一 25 mL Schlenk 瓶,向瓶中加入磁子、碘单质(5 mmol, 1.27 g)和 DME (5 mL),搅拌溶解备用. 然后安装好装置,其中,左边两颈烧瓶中为 $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$ 和 DME 的混合液,两颈烧瓶的左侧接恒压滴液漏斗,漏斗中为碘的 DME 溶液,中间接冷凝管,用 -60 $^\circ\text{C}$ 的异丙醇冷凝回流;随后连接一个 25 mL Schlenk 瓶作为 Lewis 碱与生成的 B_2H_6 气体的反应装置,并将瓶置于冰水浴中, Schlenk 瓶后接鼓泡器. 装置安装完毕后,从两颈烧瓶支口通 N_2 ,保证整个装置充满 N_2 ,氮气流速控制为鼓泡器中一秒一个气泡. 保持通 N_2 2 min. 向 B_2H_6 气体反应瓶中加入相应的 Lewis 碱,打开恒压滴液漏斗旋塞,滴加碘的 DME 溶液,控制滴加速度为一秒一滴. 滴加完毕后,保持 N_2 继续通 2 min,反应结束,随后关闭 Schlenk 反应瓶的支口.

THF•¹⁰BH₃: 向 B₂H₆ 气体反应瓶中加入干燥的 THF (10 mL), 反应结束, 瓶中所得无色透明液体为 THF•¹⁰BH₃, 收率 75%. ¹H NMR (THF-*d*₈, 400 MHz) δ: 2.06~2.87 (m, 3H); ¹H{¹⁰B} NMR (THF-*d*₈, 400 MHz) δ: 2.46 (s, 3H); ¹⁰B NMR (THF-*d*₈, 43 MHz) δ: -0.58 (q, *J*=35.6 Hz); ¹⁰B{¹H} NMR (THF-*d*₈, 43 MHz) δ: -0.52 (s).

DMS•¹⁰BH₃: 向 B₂H₆ 气体反应瓶中加入干燥的 DMS (1 mL), 反应结束, 瓶中所得无色透明液体为 DMS•¹⁰BH₃, 收率 78%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 1.19~1.81 (m, 3H), 2.24 (s, 6H); ¹H{¹⁰B} NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 1.51 (s, 3H), 2.24 (s, 6H); ¹⁰B NMR (CDCl₃, 43 MHz) δ: -20.43 (q, *J*=35.1 Hz); ¹⁰B{¹H} NMR (CDCl₃, 43 MHz) δ: -20.43 (s).

DMA•¹⁰BH₃: 向 B₂H₆ 气体反应瓶中加入 DMA (10 mmol, 1.3 mL), 然后加入 DME (2 mL), 反应结束后用真空泵除掉溶剂 DME, 瓶中所得无色透明液体为 DMA•¹⁰BH₃, 收率 80%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 1.79~2.37 (m, 3H), 3.12 (s, 6H), 7.29 (t, *J*=7.4 Hz, 1H), 7.40 (t, *J*=8.1 Hz, 2H), 7.67 (d, *J*=8.1 Hz, 2H); ¹H{¹⁰B} NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 2.08 (s, 3H), 3.12 (s, 6H), 7.29 (t, *J*=7.4 Hz, 1H), 7.40 (t, *J*=8.1 Hz, 2H), 7.67 (d, *J*=8.1 Hz, 2H); ¹⁰B NMR (CDCl₃, 43 MHz) δ: -6.22 (q, *J*=29.9 Hz); ¹⁰B{¹H} NMR (CDCl₃, 43 MHz) δ: -6.24 (s); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ: 150.94, 129.10, 127.14, 120.77, 54.73.

NH₃•¹⁰BH₃: 向 B₂H₆ 气体反应瓶中加入 DMA (10 mmol, 1.3 mL), 然后加入无水甲苯 (9 mL), 生成 DMA 的甲苯溶液. 反应结束, 得到 DMA•¹⁰BH₃ 的甲苯溶液, 在室温下搅拌, 氨气以约 10 L•s⁻¹ 的速率通入溶液中, 立即生成白色沉淀. 根据 ¹⁰B NMR 谱监测 DMA•¹⁰BH₃ 完全转化为 NH₃•¹⁰BH₃ 后, 对混合物进行过滤, 用无水正己烷洗涤沉淀, 油泵真空干燥, 得到白色固体为 NH₃•¹⁰BH₃, 产率 78%. m.p. 113~114 °C; ¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz) δ: 1.00~1.65 (m, 3H), 3.54 (t, *J*=48.0 Hz, 3H); ¹H{¹⁰B} NMR (CD₃CN, 400 MHz) δ: 1.32 (s, 3H), 3.55 (t, *J*=48.0 Hz, 3H); ¹⁰B NMR (CD₃CN, 43 MHz) δ: -22.78 (q, *J*=31.8 Hz); ¹⁰B{¹H} NMR (CD₃CN, 43 MHz) δ: -22.78 (s).

Me₃N•¹⁰BH₃: 向 B₂H₆ 气体反应瓶中加入 Me₃N 的 THF 溶液 (5 mL, 2 mol•L⁻¹), 反应结束, 用真空泵除掉溶剂 THF, 真空干燥得到白色固体 Me₃N•¹⁰BH₃, 产率 73%. m.p. 76~78 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 1.42~1.95 (m, 3H), 2.63 (s, 9H); ¹H{¹⁰B} NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 1.70 (s, 3H), 2.63 (s, 9H); ¹⁰B NMR (CDCl₃,

43 MHz) δ: -8.52 (q, *J*=32.7 Hz); ¹⁰B{¹H} NMR (CDCl₃, 43 MHz) δ: -8.52 (s).

Ph₃P•¹⁰BH₃: 向 B₂H₆ 气体反应瓶中加入 Ph₃P (10 mmol, 2.62 g), 然后加入 DME (10 mL), 反应结束, 用真空泵除掉溶剂 DME, 瓶中所得白色固体为 Ph₃P•¹⁰BH₃, 收率 72%. m.p. 177~179 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 1.02~1.49 (m, 3H), 7.41~7.61 (m, 15H); ¹H{¹⁰B} NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 1.28 (s, 3H), 7.42~7.60 (m, 15H); ¹⁰B NMR (CDCl₃, 43 MHz) δ: -37.94 (m); ¹⁰B{¹H} NMR (CDCl₃, 43 MHz) δ: -37.92 (br); ³¹P NMR (CDCl₃, 162 MHz) δ: 20.64 (d, *J*=62.4 Hz); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ: 133.30 (d, *J*=9.8 Hz), 131.37 (d, *J*=2.4 Hz), 129.30 (d, *J*=58.2 Hz), 128.89 (d, *J*=10.3 Hz).

IPr•¹⁰BH₃: 向 B₂H₆ 气体反应瓶中加入 IPr (1 mmol, 0.39 g), 然后加入 DME (3 mL), 反应结束, 用真空泵除掉溶剂 DME, 剩余固体用正戊烷和二氯甲烷重结晶, 得白色固体 IPr•¹⁰BH₃ (注: IPr•¹⁰BH₃ 的合成步骤中, Na¹⁰BH₄ 用量为 1.0 mmol, 碘单质用量为 0.5 mmol), 收率 68%. m.p. 240~243 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 0.33~0.8 (m, 3H), 1.18 (d, *J*=6.9 Hz, 12H), 1.29 (d, *J*=6.9 Hz, 12H), 2.53~2.60 (m, 4H), 7.02 (s, 2H), 7.28 (d, *J*=7.7 Hz, 4H), 7.46 (t, *J*=7.8 Hz, 2H); ¹H{¹⁰B} NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 0.56 (s, 3H), 1.18 (d, *J*=6.8 Hz, 12H), 1.29 (d, *J*=6.8 Hz, 12H), 2.53~2.60 (m, 4H), 7.02 (s, 2H), 7.28 (d, *J*=7.7 Hz, 4H), 7.46 (t, *J*=7.7 Hz, 2H); ¹⁰B NMR (CDCl₃, 43 MHz) δ: -36.47 (q, *J*=31.5 Hz); ¹⁰B{¹H} NMR (CDCl₃, 43 MHz) δ: -36.47 (s); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ: 145.50, 134.42, 130.05, 123.97, 121.70, 28.81, 24.67, 23.12.

辅助材料(Supporting Information) 产物的 ¹H NMR、¹H{¹⁰B} NMR、¹⁰B NMR 和 ¹⁰B{¹H} NMR 图谱. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Gao, C.; Xuan, Q.; Song, Q. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 2504.
- [2] (a) Bose, S. K.; Mao, L.; Kuehn, L.; Radius, U.; Nekvinda, J.; Santos, W. L.; Westcott, S. A.; Steel, P. G.; Marder, T. B. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 13238.
(b) Tucker, C. E.; Davidson, J.; Knochel, P. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3482.
- [3] (a) Hill, T. G.; Godfroid, R. A.; White, J. P.; Shore, S. G. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2952.
(b) Sivaev, I. B.; Bregadze, V. I.; Sjöberg, S. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2002**, *67*, 679.
(c) Miller, H. C.; Miller, N. E.; Muettterties, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3885.
(d) Chen, X.-M.; Ma, N.; Liu, X.-R.; Wei, C.; Cui, C.-C.; Cao, B.-L.; Guo, Y.; Wang, L.-S.; Gu, Q.; Chen, X. *Angew.*

- Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 2720.
- (e) Chen, X.-M.; Ma, N.; Zhang, Q.-F.; Wang, J.; Feng, X.; Wei, C.; Wang, L.-S.; Zhang, J.; Chen, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6718.
- (f) Ma, Y.-N.; Gao, Y.; Ma, Y.; Wang, Y.; Ren, H.; Chen, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 8371.
- (g) Ma, Y.-N.; Ren, H.; Wu, Y.; Li, N.; Chen, F.; Chen, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 7331.
- (h) Ge, Y.; Qiu, Z.; Xie, Z. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 432 (in Chinese).
- (葛懿修, 邱早早, 谢作伟, 化学学报, **2022**, *80*, 432.)
- (i) Zhang, J.; Xie, Z. *Sci. Sin. Chim.* **2023**, *53*, 312 (in Chinese).
- (张洁, 谢作伟, 中国科学: 化学, **2023**, *53*, 312.)
- [4] (a) Zhao, Q.; Dewhurst, R. D.; Braunschweig, H.; Chen, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 3268.
- (b) Peng, J.; Song, Y.; Wang, Y.; Liu, Z.; Chen, X. *Org. Chem. Front.* **2022**, *9*, 1536.
- (c) Ju, M.-Y.; Guo, Y.; Chen, X.-M.; Chen, X. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 7101.
- (d) Miao, Y.; Kang, J.-X.; Ma, Y.-N.; Chen, X. *Green Chem.* **2021**, *23*, 3595.
- (e) Guo, Y.; Wang, R.-Y.; Kang, J.-X.; Ma, Y.-N.; Xu, C.-Q.; Li, J.; Chen, X. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 5964.
- [5] (a) Yang, J.; Li, Z.; Zhu, S. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 2481 (in Chinese).
- (杨吉民, 李子奇, 朱守非, 有机化学, **2017**, *37*, 2481.)
- (b) Huang, M.-Y.; Zhu, S.-F. *Chem. Catal.* **2022**, *2*, 3112.
- (c) Huang, M.-Y.; Zhu, S.-F. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 15790.
- (d) Cheng, Q.; Xu, H.; Zhu, S.; Zhou, Q. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 326 (in Chinese).
- (程清卿, 许唤, 朱守非, 周其林, 化学学报, **2015**, *73*, 326.)
- [6] (a) Moss, R. L. *Appl. Radiat. Isot.* **2017**, *88*, 2.
- (b) Li, J.; Tu, Z.; Liu, Z. *Sci. Sin. Chim.* **2020**, *50*, 1296 (in Chinese).
- (李纪元, 涂智宇, 刘志博, 中国科学: 化学, **2020**, *50*, 1296.)
- [7] (a) Safronov, A. V.; Jalisatgi, S. S.; Hawthorne, M. F. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5116.
- (b) Adams, L.; Hosmane, S. N.; Eklund, J. E.; Wang, J.; Hosmane, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7292.
- [8] (a) Narayana, C.; Periasamy, M. A. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *323*, 145.
- (b) Zhu, Y.; Widjaja, E.; Sia, S. L. P.; Wang, Z.; Carpenter, K.; Maguire, J. A.; Hosmane, N. S.; Hawthorne, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6507.
- [9] Chen, X.; Bao, X.; Billet, B.; Shore, S. G.; Zhao, J.-C. *Chem.-Eur. J.* **2012**, *18*, 11994.
- [10] Kikuchi, T.; Nobuta, Y.; Umeda, J.; Yamamoto, Y.; Ishyama, T.; Miyaura, N. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 4967.
- [11] (a) Stock, A.; Kuss, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1923**, *56*, 789.
- (b) Shore, S. G.; Boddeker, K. W. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 914.
- (c) Chen, X.; Bao, X.; Zhao, J.; Shore, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14172.
- [12] Hermanek, S. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 325.

(Zhao, C.)