

硅宾与质子氢分子的氧化加成反应合成硅氢物种

孔德亮[†] 杨萧昂[†] 赵怡玲 彭彦博 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 硅宾与质子氢分子的氧化加成反应是合成硅氢物种的一种有效方法. 使用脒基硼胺基硅宾(L)[(1,5-C₈H₁₄)B-(R)N]Si [L=PhC(N^tBu)₂; R=2,4,6-Me₃C₆H₂ (**1**)、2,6-ⁱPr₂C₆H₃ (**2**)、1-C₁₀H₁₅ (**3**)], 分别与 *N*-二苯甲基氮杂环丁烷-3-醇反应生成脒基硼胺基烷氧基硅氢(L)[(1,5-C₈H₁₄)B(R)N]Si(H)[O-cyclo-CH(CH₂)₂N(CHPh₂)] (**4**~**6**); 与硫醇(2-萘硫醇、对氟苯硫醇、邻氯苯硫醇)反应生成脒基硼胺基芳硫基硅氢(L)[(1,5-C₈H₁₄)B(R)N]Si(H)(SR') (**7**~**14**). 硅宾 **1** 与二苯胺反应生成脒基硼胺基胺基硅氢(L)[(1,5-C₈H₁₄)B(2,4,6-Me₃C₆H₂)N]Si(H)(NPh₂) (**15**). 化合物 **4**~**15** 都进行了核磁共振波谱和元素分析表征, 其中化合物 **5**、**7** 和 **11** 进行了 X 射线单晶衍射结构的测定. 化合物 **4**~**15** 都是结构和组成新颖的硅氢物种, 硅中心键联四个不同的基团, 经由硅宾 Si: 中心分别对质子氢分子的 O—H、S—H、N—H 键的氧化加成反应生成, 其中质子氢发生极性反转, 形成键联于硅中心的负氢基.

关键词 硅宾; 质子氢分子; 氧化加成反应; 硅氢化合物

Synthesis of the Hydrosilicon Species via Oxidative Addition of Silylene toward the Proton-Containing Molecules

Kong, Deliang[†] Yang, Xiaolang[†] Zhao, Yiling Peng, Yanbo Zhu, Hongping^{*}

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

Abstract The oxidative addition reaction of silylenes with proton-containing molecules is an effective method for synthesis of hydrosilicon species. Herein, amidinatoborylamino-silylenes (L)[(1,5-C₈H₁₄)B(R)N]Si [L=PhC(N^tBu)₂; R=2,4,6-Me₃C₆H₂ (**1**), 2,6-ⁱPr₂C₆H₃ (**2**), 1-C₁₀H₁₅ (**3**)] were employed, each of which reacted with 1-(diphenylmethyl)-3-hydroxyazetidine to produce the derived alkoxy hydrosilicon compounds (L)[(1,5-C₈H₁₄)B(R)N]Si(H)[O-cyclo-CH(CH₂)₂N(CHPh₂)] (**4**~**6**), and with mercaptans as 2-naphthalenethiol, 4-fluorothiophenol, 2-chlorobenzenethiol to yield thiol hydrosilicon compounds (L)-[(1,5-C₈H₁₄)B(R)N]Si(H)(SR') (**7**~**14**). Silylene **1** reacted with diphenylamine to give (L)[(1,5-C₈H₁₄)B(2,4,6-Me₃C₆H₂)N]Si(H)(NPh₂) (**15**). Compounds **4**~**15** have been characterized by NMR spectra and elemental analysis, of which **5**, **7** and **11** were further confirmed by X-ray crystallography. Compounds **4**~**15** are the hydrosilicon species with novel structures and compositions, all of which are bonded by four different groups, being generated by the oxidative addition reaction via the silylene Si: center toward the respective O—H, S—H, and N—H bonds of the proton-containing molecules, where a mode of a charge reversal of the proton into the hydride group at the Si center is realized.

Keywords silylene; proton-containing molecule; oxidative addition reaction; hydrosilicon compound

硅氢化合物常用作氢化试剂, 是重要的合成含硅化合物的前驱体^[1]. 硅氢化合物可通过卤代硅烷与金属氢化试剂的盐消除反应制备^[1], 工业上多采用单质硅与氯甲烷经由金属铜的高温催化反应合成, 产物是混合物, 精馏提纯后得到系列氯代硅氢(SiH_nCl_{4-n}, *n*=1~3)^[2]. 目前用于电子化学品的硅烷(SiH₄ 或 Si₂H₆)则多采用硅

化镁与氯化铵反应大量制备^[3]. 含官能基 R 的硅氢化合物(SiH_nR_{4-n}, *n*=1~3)的制备相对复杂, 其中需要合适的硅前驱体, 以及目标导向的合成设计^[4].

官能基键合的二价硅化合物称为硅宾(silylene), 是一种反应性多样的有机硅物种, 其 HOMO 轨道中有一对孤对电子, 空的 p 轨道为 LUMO 轨道, 因此兼具

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

Received September 7, 2023; revised October 24, 2023; published online November 23, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21972112) and the Productive Research Program of Fujian Province (No. 2021H6002).

国家自然科学基金(No. 21972112 和福建省产学研(No. 2021H6002)资助项目.

[†] 共同第一作者(These authors contributed equally to this work).

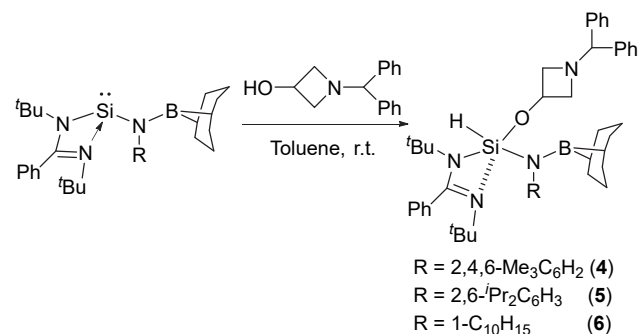
Lewis 酸的亲电和 Lewis 碱的亲核双重反应性^[5-10]. 值得注意的是, HOMO 轨道的孤对电子具有强的电子还原性, 能够与多重键发生氧化环加成反应^[11], 并与单键发生插入反应^[12], 也能与单质(如卤素^[7]、15 族元素 P₄ 和 As₄^[13]、16 族元素^[14])引发氧化还原反应. 硅宾与含质子氢分子的反应报道不多. 1993 年, Jutzi 课题组^[15]报道二茂基硅宾(Me₃C₅)₂Si 与 HX (X=F, Cl, Br) 的反应, 得到产物(σ-Me₃C₅)₂Si(H)X. 1998 年, West 等^[16]发现氮杂环硅宾(CHN^tBu)₂Si: 与 EtOH 和 H₂O 反应, 分别生成化合物(CHN^tBu)₂SiH(OEt)和(CHN^tBu)₂SiH(μ-O)SiH(CHN^tBu)₂, 反应相对复杂. 类似的反应也被 Müller 课题组^[17]于 2003 年报道, 给出硅氢[(Me₃Si)₂N]₂Si(H)OR (R=Me, Ph). Driess 课题组^[18a]于 2006 年合成变形 β-二亚胺配体稳定的六元杂环硅氢(L)SiH(μ-O)SiH(L) (L=(NDipp)-(CH₂)CCHCMe(NDipp), Dipp = 2,6-ⁱPr₂-C₆H₃)^[17]. 随后 2007 年, Driess 组^[18b]连续报道与 H₂S 反应给出(L)Si(S)-H; 2009 年, Roesky 课题组^[19]则报道与 NH₃ 反应生成 1,1-加成物(L)SiH(NH₂).

上述结果表明, 硅宾化合物能够与不同质子氢发生氧化加成反应给出硅氢物种, 显示其 HOMO 轨道的孤对电子的强还原性, 这预示着一一种产生硅氢物种的有效方法. 近年来, 我们组合成了一类脒基配体稳定的硼胺基硅宾, (L)[(1,5-C₈H₁₄)B(R)N]Si [L=PhC(N^tBu)₂, R=2,4,6-Me₃-C₆H₂ (**1**)、2,6-ⁱPr₂-C₆H₃ (**2**)、1-C₁₀H₁₅ (**3**)]^[20-22], 能够引发 Lewis 酸、碱以及电子还原多重反应性, 这里我们报道了与含质子氢分子的反应. 化合物 **1~3** 与 *N*-二苯甲基氮杂环丁烷-3-醇反应得到脒基硼胺基烷氧基硅氢 **4~6** (Scheme 1), 与硫醇类分子(2-萘硫醇、对氟苯硫醇以及邻氯苯硫醇)反应生成脒基硼胺基芳基硅氢 **7~14** (Scheme 2), 与二苯胺反应给出脒基硼胺基胺基硅氢 **15** (Scheme 3). 化合物 **4~15** 是系列组成和结构新颖的硅氢物种, 硅中心键联四种不同的官能基.

1 结果与讨论

参考文献的方法^[23,24], 合成了三种脒基硼胺基硅宾(L)[(1,5-C₈H₁₄)B(R)N]Si [L=PhC(N^tBu)₂, R=2,4,6-Me₃-C₆H₂ (**1**)、2,6-ⁱPr₂-C₆H₃ (**2**)、1-C₁₀H₁₅ (**3**)], 其中 **1** 和 **2** 为脒基硼胺基硅宾, **3** 为脒基硼胺基硅宾. 首先研究了化合物 **1~3** 分别与 *N*-二苯甲基氮杂环丁烷-3-醇的反应. 在室温下甲苯溶剂中, 化合物 **1~3** 分别与等物质的量的 *N*-二苯甲基氮杂环丁烷-3-醇反应, 生成化合物(L)-[(1,5-C₈H₁₄)B(R)N]Si(H)[O-cyclo-CH(CH₂)₂N(CHPh₂)] [R=2,4,6-Me₃-C₆H₂ (**4**)、2,6-ⁱPr₂-C₆H₃ (**5**)、1-C₁₀H₁₅ (**6**)] (Scheme 1). ¹H NMR 谱跟踪检测显示反应 12 h 完全转化. 经过反应后减压蒸去溶剂以及正己烷洗涤, 得到脱

去溶剂后的白色固体产物, 相应的分离产率分别是 70%、67%和 51%. 化合物 **4~6** 对水敏感, 暴露于空气中则迅速分解变质, 但是在室温惰性气氛下稳定. 这三种化合物在甲苯和四氢呋喃溶剂中有较好的溶解度, 在正己烷中的溶解度很低.



图式 1 化合物 **4~6** 的合成
Scheme 1 Synthesis of compounds **4~6**

化合物 **4~6** 的组成相对复杂. 我们进行了这三个化合物的单晶培养实验, 结果只得到 **5** 的单晶. 经 X 射线单晶衍射测试和结构程序解析, 最终确认如图 1 所示的分子结构. Si 中心键联脒基、硼芳胺基、*N*-二苯甲基氮杂环丁烷-3-氧基、氢四个基团. 脒基中两个 N 原子与中心 Si 的键长分别是 0.1731(2) nm [Si(1)—N(2)]和 0.2734(2) nm [Si(1)—N(3)], 因此, Si(1)—N(3)键可视为 donor-acceptor 型的弱相互作用, 而非真正定义的 σ 键, 也即脒基与 Si 中心本质上呈单键键联特征. 相应的, N(2)—C(17)键长为 0.1423(3) nm, 呈单键特征; N(3)—C(17)键长为 0.1278(3) nm, 呈双键特征. 这些数据也很好证明脒基配体单齿键联的框架结构. Si(1)—N(4)键长为 0.1753(2) nm, 与 Si(1)—N(2)相近; Si(1)—O(1)键

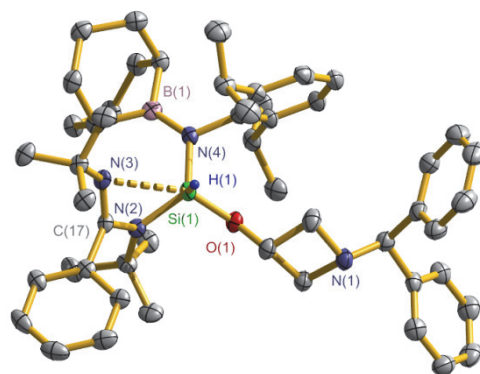


图 1 化合物 **5** 的晶体分子结构图及重要的键长
Figure 1 X-ray crystal structure of **5** and the important bond lengths (nm)

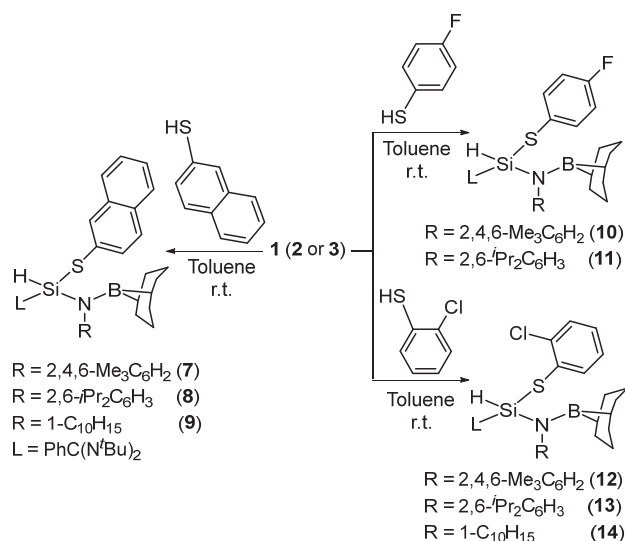
H atoms except for that of the SiH are omitted for clarity. Selected bond lengths (nm): Si(1)—O(1) 0.1647(2), Si(1)—N(2) 0.1731(2), Si(1)—N(3) 0.2734(2), Si(1)—N(4) 0.1753(2), Si(1)—H(1) 0.1460(20).

长为 0.1647(2) nm; Si—H 键长为 0.1460(20) nm, 与文献报道的相近^[25]. 这三个键均属于 σ 单键. 由此, Si 中心呈类四面体配位几何. 与前驱体硅宾 **2** 相比, 化合物 **5** 增加了 *N*-二苯甲基氮杂环丁烷-3-氧基和氢的两个基团, 显然是与醇中的 O—H 键发生氧化加成反应的结果.

化合物 **5** 的 NMR 谱的解析结构与单晶分子吻合. 可以观察到, 脒基配体中 ^tBu 基团出现两组共振吸收峰, 位于 δ_{H} 1.11 和 1.28, 表明在溶液中 Si(1)—N(2) σ -键和 Si(1)···N(3) 弱相互作用差异使得两个 ^tBu 存在相异的化学环境; NCN 基中 δ_{C} 159.63 显示共轭的 N=C—N 键特征. SiH 基团的共振吸收峰位于 δ_{H} 4.87, 与文献报道的硅氢化合物 LSiH(BH₃) (δ_{H} 6.12) 和 $[(\mu-\kappa^1:\kappa^1\text{-L})\text{B}(\text{H})\text{-(DMAP)Si}(\text{H})\{\text{N}(\text{Ar})\text{SiMe}_3\}]\text{OTf}$ (δ_{H} 5.02) 相近^[26-27]. ²⁹Si NMR 谱显示共振吸收信号为 δ_{Si} -47.06, 与前驱体硅宾 **2** (δ_{Si} 0.6) 相比向高场移动. 这可解释为 Si 中心完成孤对电子的反应及其配位数的变化产生的结果. 化合物 **4** 和 **6** 的 NMR 谱中特征基团的共振吸收数据基本与 **5** 相近. **4** 中脒基配体的 ^tBu 基团化学位移为 δ_{H} 1.16 与 1.24. 略显区别的是 **6** 中 ^tBu 基团仅出现一个 δ_{H} 1.38, 暗示在溶液中 Si—N_L σ -键和 Si···N_L 弱相互作用平均化, 因而两个 ^tBu 趋近于相同的键合化学环境. NCN 基化学位移为 δ_{C} 160.72 (**4**)、159.62 (**6**); SiH 基团的 δ_{H} 4.96 (**4**)、5.16 (**6**) 以及 δ_{Si} -52.41 (**4**)、-48.07 (**6**). 这些数据表明化合物 **4** 和 **6** 的结构与 **5** 基本相近.

含巯基的硅氢化合物基本没有报道. 进一步探索硅宾 **1~3** 与硫醇类化合物 2-萘硫醇、对氟苯硫醇以及邻氯苯硫醇的反应. 在室温下将化合物 **1~3** 分别与三种硫醇混合于甲苯溶剂, 反应 5 h 后得到浅黄色溶液. 减压蒸发溶剂, 得到的固体经正己烷洗涤过滤, 给出化合物 **7~14** (Scheme 2). 化合物 **7~14** 均为黄色固体, 分离产率分别为 64% (**7**)、66% (**8**)、60% (**9**)、68% (**10**)、54% (**11**)、56% (**12**)、69% (**13**) 以及 57% (**14**). 与醇类的反应不同的是, 硫醇类化合物的反应速率更快. 化合物 **7~14** 对水敏感, 暴露于空气后逐渐由黄色变为白色不明混合物. 在惰性气氛下, 这些化合物能够稳定保存, 六个月未发生变质. 它们在甲苯和四氢呋喃溶剂中的溶解度都较好, 而在正己烷中的溶解度较差. 化合物 **7~14** 通过 NMR (¹H、¹³C 和 ²⁹Si) 谱学表征和元素分析, 其中 **7** 和 **11** 进一步进行 X 射线单晶衍射结构分析确认.

在 NMR 谱中, 化学位移 δ_{H} 1.13 和 1.31 (**7**)、1.09 和 1.39 (**8**)、1.39 (**9**)、1.14 和 1.23 (**10**)、1.12 和 1.33 (**11**)、1.16 和 1.24 (**12**)、1.13 和 1.39 (**13**)、1.36 (**14**) 的峰可以指认为脒基配体的 ^tBu 基团, δ_{C} 168.77 (**7**)、168.04 (**8**)、167.79 (**9**)、168.42 (**11**)、169.45 (**12**)、168.61 (**13**) 的共振吸收峰归属于 PhC 基, 其中化合物 **10** 和 **14** 的溶解度较



图式 2 化合物 **7~14** 的合成

Scheme 2 Synthesis of compounds **7~14**

低, ¹³C NMR 无法清晰获得. 位于 δ_{H} 5.62 (**7**)、5.29 (**8**)、6.22 (**9**)、5.50 (**10**)、5.10 (**11**)、5.55 (**12**)、5.15 (**13**)、6.18 (**14**) 的共振吸收峰则可归属于 SiH 基团. ²⁹Si NMR 谱给出共振吸收 δ_{Si} -56.70 (**7**)、-50.22 (**8**)、-83.15 (**9**)、-57.96 (**10**)、-51.57 (**11**)、-59.81 (**12**)、-52.77 (**13**), 与原料 **1~3** 相比均向高场移动 [δ_{Si} 2.75 (**1**)、0.6 (**2**)、-23.49 (**3**)]^[22]. 化合物 **11** 的 ¹⁹F NMR 谱给出 δ_{F} -116.94 的共振吸收信号.

化合物 **7** 和 **11** 的单晶分子结构分别示于图 2 和图 3. 化合物 **7** 中 Si 中心键联脒基、硼芳胺基、萘硫基、氢四个基团. Si(1)—N(1) 键长为 0.1786(2) nm, Si—H 键长为 0.1417(17) nm, Si(1)—S(1) 键长为 0.2182(7) nm 且与 $[(\text{CHN}^t\text{Bu})_2\text{Si}(\mu\text{-S})]_2$ 相近 (0.2213(1) nm)^[16]. 这三个键均显现 σ 单键特征. Si(1)—N(2) 的键长为 0.2127(2) nm, Si(1)—N(3) 的键长为 0.1818(2) nm. 前者略长约 0.031 nm, 但是与 Si(1)—N(1) 键以及化合物 **5** 中 Si(1)—N(2) 和 Si(1)—N(3) 键相比相差很大. 同时 N(2)—C(28) 和 N(3)—C(28) 的键长分别是 0.1302(2) 和 0.1359(2) nm. 这些数据表明 Si(1)—N(2) 和 Si(1)—N(3) 两个键更接近于 σ 单键, 因此脒基配体应该双齿螯合键联于 Si 中心. 由此, Si 中心呈五配位状态, 显示类四方锥 [N(1) 锥顶, H(1)S(1)N(2)N(3) 组成锥面] 或三角双锥 [N(2) 和 H(1) 形成锥顶, S(1)N(1)N(3) 组成锥面] 配位几何. 基于 Si 中心的 5 配位, Si(1)—N(2) 和 Si(1)—N(3) 键长相对于 **5** 拉长, 而 Si—H 键长则略缩短. 化合物 **11** 的单晶分子结构与 **7** 类似, 只是将其中硼芳胺基中的 2,4,6-Me₃C₆H₂ 替换为 2,6-iPr₂C₆H₃, 以及萘硫基变为 4-FC₆H₄.

进一步考察了硅宾 **1~3** 与 N—H 键分子的反应. 选取二苯胺 (Ph₂NH), 按 1 : 1 的物质的量比首先在室温下

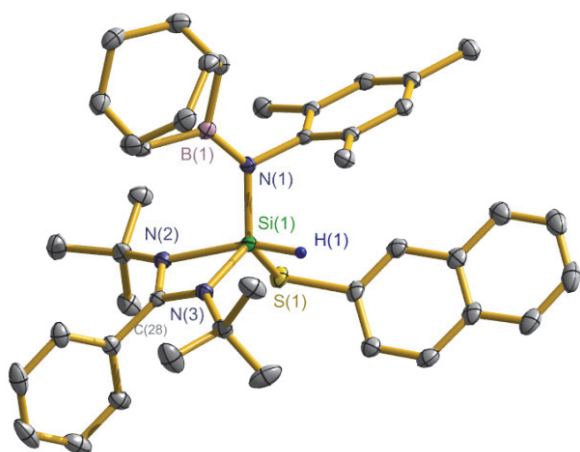


图2 化合物7的晶体分子结构图及重要的键长

Figure 2 X-ray crystal structure of 7 and the important bond lengths (nm)

H atoms except for that of the Si—H are omitted for clarity. Selected bond lengths (nm): Si(1)—S(1) 0.2182(7), Si(1)—N(1) 0.1786(2), Si(1)—N(2) 0.2127(2), Si(1)—N(3) 0.1818(2), Si(1)—H(1) 0.1417(17).

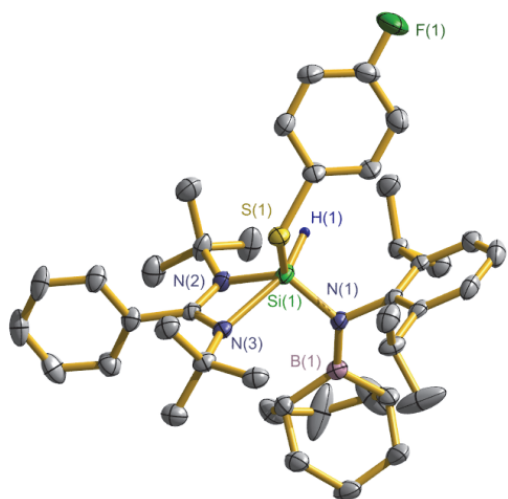


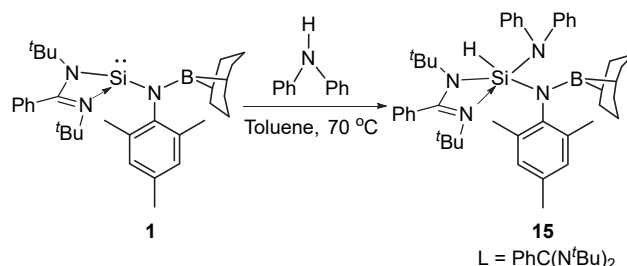
图3 化合物11的晶体分子结构图及重要的键长

Figure 3 X-ray crystal structure of 11 and the important bond lengths (nm)

H atoms except for that of the SiH are omitted for clarity. Selected bond lengths (nm): Si(1)—S(1) 0.2160(2), Si(1)—N(1) 0.1784(4), Si(1)—N(2) 0.1798(4), Si(1)—N(3) 0.2253(4), Si(1)—H(1) 0.1430(40).

进行核磁管式的 ^1H NMR 谱跟踪检测反应, 溶剂为 C_6D_6 , 但是无反应发生. 进行加热处理, 发现 **1** 与 Ph_2NH 在 70°C 下溶液颜色变浅, 10 h 后检测反应基本完成, 但是 **2** 或 **3** 与 Ph_2NH 仍然无反应. 进一步将这两个反应进行加热回流处理达 24 h, 仍观察不到反应的发生. 针对 **1** 与 Ph_2NH 采用较大剂量的反应, 得到预期的产物 **15** (Scheme 3), 分离产率达 74%.

化合物 **15** 对水敏感, 置于空气后逐渐由黄色变为白色未知混合物; 在惰性气氛下稳定. 同样该化合物在甲苯、四氢呋喃(THF)中有较好的溶解度, 而在正己烷中



图式3 化合物15的合成

Scheme 3 Synthesis of compound 15

的溶解度很差. 在化合物 **15** 的 ^1H NMR 谱中 δ_{H} 1.16 的单峰可以指认为脒基配体的 ^tBu 基团, δ_{H} 5.90 处的共振吸收峰则可归属于 SiH 基团; ^{29}Si NMR 谱在 δ_{Si} -48.57 处给出共振吸收信号; ^{11}B NMR 谱在 δ_{B} -15.53 产生共振吸收, 与前驱体 **1** (δ_{B} 53.11)相比 B 原子接受外来电子的能力降低, 也就是说其电子云密度减小, 因而明显向高场移动. 这些数据均可比于化合物 **4**~**14** 中的特征基团的共振吸收.

2 结论

在本文中, 研究了三种脒基硼胺基硅宾分别与三种含质子氢分子的醇、硫醇以及胺的反应, 合成了一系列的脒基硼胺基烷氧基硅氢(**4**~**6**)、脒基硼胺基芳基硅氢(**7**~**14**)、脒基硼胺基胺基硅氢(**15**). 化合物 **4**~**15** 均是组成和结构新颖的硅氢物种. 这些研究探索进一步证明了硅宾与含质子氢分子的氧化加成反应是一种合成硅氢物种的有效方法, 即质子氢向负氢基的极性反转转化, 且反应具有单一性, 即产生单一的产物. 值得注意的是, 通过这类反应, 可以在硅中心高效地引入两个新的基团. 调控硅宾中心两个不同的取代基, 能够使得通过氧化加成反应再引入两个新的基团, 相应的产物中硅中心将键联四种完全不同的官能团. 目前, 我们在研究这些化合物基于 Si 中心的手性结构特征, 也在探索这些化合物的手性诱导合成.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁共振谱 ^1H 、 ^{11}B 、 ^{13}C 、 ^{19}F 、 ^{29}Si NMR 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 含量测试.

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/二苯甲酮回流, 显蓝紫色后蒸馏收集使用. C_6D_6 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 除去表面吸附的水氧, 液体试剂经 CaH_2 或 3 Å 分子筛干燥过夜后蒸馏使用。

3.2 实验方法

3.2.1 (L)[(1,5- C_8H_{14})B(2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$)N]Si(H)[O-cyclo- $\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CHPh}_2)$] (L=PhC(N^tBu) $_2$) (**4**) 的合成

称取 **1** (0.51 g, 1.0 mmol) 溶于甲苯 (20 mL), 室温下加入 *N*-二苯甲基氮杂环丁烷-3-醇 (0.24 g, 1 mmol), 搅拌 12 h 后得到黄色溶液。减压除去溶剂, 经己烷洗涤后得到黄色固体产物 **4** 0.53 g, 产率为 70%。m.p. 221 °C; ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ : 1.16 (s), 1.24 (s) (18H, CMe_3), 1.60~1.62 (m, 2H), 1.75~1.78 (m, 4H), 1.93~1.95 (m, 2H), 2.05~2.07 (m, 4H), 2.30~2.31 (m, 2H) (C_8H_{14}), 2.19 (s, 3H, *p*-Me), 2.42 (s, 3H, *o*-Me), 2.47 (s, 3H, *o*-Me), 2.49 (t, $^3J_{\text{HH}}=6.6$ Hz, 1H), 2.90 (t, $^3J_{\text{HH}}=6.6$ Hz, 1H) (CH_2), 3.33 (td, $^3J_{\text{HH}}=6.9$ Hz, $^2J_{\text{HH}}=3.5$ Hz, 1H), 3.60 (td, $^3J_{\text{HH}}=6.9$ Hz, $^2J_{\text{HH}}=3.5$ Hz, 1H) (CH_2N), 4.21 (s, 1H, NCH), 4.46 (p, $^3J_{\text{HH}}=6.0$ Hz, 1H, OCH), 4.96 (s, 1H, SiH), 6.80 (s, 1H), 6.88 (s, 1H) (C_6H_2), 6.93~7.03 (m, 5H), 7.10~7.15 (m, 5H), 7.43~7.47 (m, 5H) (C_6H_5); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ : 20.135 (*p*-Me), 20.53, 20.57 (*o*-Me), 22.33, 24.19, 32.19 (CMe_3), 33.02, 33.42, 34.36, 35.12 (C_8H_{14}), 54.32 (CMe_3), 62.48, 62.65 (CH_2), 63.06 (OCH), 78.63 (NCH), 126.90, 126.92, 127.48, 128.27, 128.32, 128.37, 129.05, 129.26, 129.76, 133.62, 135.09, 136.73, 139.30, 141.27, 142.85, 142.90 (C_6H_2 and C_6H_5), 160.72 (PhC); ^{29}Si NMR (79 MHz, C_6D_6) δ : -52.41; Anal. calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{65}\text{BN}_4\text{OSi}$: C 76.57, H 8.70, N 7.44; found C 76.87, H 8.51, N 7.54.

3.2.2 (L)[(1,5- C_8H_{14})B(2,6- $\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$)N]Si(H)[O-cyclo- $\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CHPh}_2)$] (L=PhC(N^tBu) $_2$) (**5**) 的合成

化合物 **5** 的合成方法与 **4** 类似, 其中称取 **2** (0.56 g, 1.0 mmol) 和 *N*-二苯甲基氮杂环丁烷-3-醇 (0.24 g, 1 mmol) 用于反应。最后得到黄色固体产物 **5** 0.52 g, 产率为 67%。m.p. 185 °C; ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ : 1.11 (s, 9H), 1.28 (s, 9H) (CMe_3), 1.21 (d, $^3J_{\text{HH}}=6.7$ Hz, 3H), 1.30 (d, $^3J_{\text{HH}}=6.3$ Hz, 6H), 1.54 (d, $^3J_{\text{HH}}=6.6$ Hz, 3H) (CHMe_2), 1.56~1.65 (m, 2H), 1.70~1.79 (m, 2H), 1.82~1.86 (m, 1H), 1.91~2.01 (m, 2H), 2.02~2.12 (m, 4H), 2.23~2.31 (m, 1H), 2.61~2.65 (m, 2H) (C_8H_{14}), 2.23 (t, $^3J_{\text{HH}}=5.9$ Hz, 1H), 2.99 (t, $^3J_{\text{HH}}=6.6$ Hz, 1H), 3.19 (t, $^3J_{\text{HH}}=9.1$ Hz, 1H), 3.56 (t, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, 1H) (CH_2), 3.43 (sept, $^3J_{\text{HH}}=7.0$ Hz, 1H), 3.64 (sept, $^3J_{\text{HH}}=6.7$ Hz, 1H)

(CHMe_2), 4.21 (p, $^3J_{\text{HH}}=6.0$ Hz, 1H, OCH), 4.24 (s, 1H, NCH), 4.87 (s, 1H, SiH), 6.90~7.06 (m, 7H), 7.08~7.15 (m, 5H), 7.17~7.21 (m, 2H), 7.40~7.47 (m, 4H) (C_6H_3 and C_6H_5); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ : 22.13, 23.44, 25.31, 25.57, 32.77, 33.39, 33.86, 35.57 (C_8H_{14}), 25.71, 25.74 (CHMe_2), 27.33, 27.67 (CHMe_2), 31.77, 32.26 (CMe_3), 53.78, 54.37 (CMe_3), 62.31, 62.56 (CH_2), 62.97 (OCH), 78.66 (NCH), 124.16, 124.23, 125.71, 126.80, 126.92, 126.98, 127.60, 127.98, 128.26, 128.33, 128.39, 130.21, 139.33, 140.21, 142.69, 142.80, 145.09, 147.30 (C_6H_3 and C_6H_5), 159.63 (PhC); ^{29}Si NMR (79 MHz, C_6D_6) δ : -47.04; Anal. calcd for $\text{C}_{51}\text{H}_{71}\text{BN}_4\text{OSi}$: C 77.05, H 9.00, N 7.05; found C 76.97, H 9.03, N 7.13.

3.2.3 (L)[(1,5- C_8H_{14})B(1- $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$)N]Si(H)[O-cyclo- $\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CHPh}_2)$] (L=PhC(N^tBu) $_2$) (**6**) 的合成

化合物 **6** 的合成方法与 **4** 类似, 其中称取 **3** (0.53 g, 1.0 mmol) 和 *N*-二苯甲基氮杂环丁烷-3-醇 (0.24 g, 1 mmol) 用于反应, 最后得到黄色固体产物 **6** 0.39 g, 产率为 51%。m.p. 262 °C; ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ : 1.38 (s, 18H, CMe_3), 1.42~1.51 (m, 2H), 1.56~1.62 (m, 4H), 1.61~1.70 (m, 4H), 1.86~2.16 (m, 11H), 2.29~2.44 (m, 8H) (Ad-H and C_8H_{14}), 2.93 (t, $^3J_{\text{HH}}=6.0$ Hz, 1H), 3.11 (t, $^3J_{\text{HH}}=6.2$ Hz, 1H), 3.56 (t, $^3J_{\text{HH}}=6.6$ Hz, 2H) (CH_2), 4.36 (s, 1H, NCH), 4.39~4.47 (p, $^3J_{\text{HH}}=5.9$ Hz, 1H, OCH), 5.16 (s, 1H, SiH), 6.95~7.06 (m, 2H), 7.09~7.15 (m, 4H), 7.29~7.35 (m, 2H), 7.40~7.51 (m, 7H) (C_6H_5); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ : 22.99, 30.94, 33.33, 33.54 (C_8H_{14}), 31.93 (CMe_3), 36.55 44.03, 55.72 (Ad-C), 57.70 (CMe_3), 62.14, 62.64 (CH_2), 63.10 (OCH), 78.51 (NCH), 126.98, 127.00, 127.49, 128.37, 129.60, 141.30, 142.78, 142.81 (C_6H_5), 159.62 (PhC); ^{29}Si NMR (79 MHz, C_6D_6) δ : -48.07; Anal. calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{58}\text{BN}_3\text{OSi}$: C 76.53, H 9.04, N 7.29; found C 76.32, H 9.43, N 7.21.

3.2.4 (L)[(1,5- C_8H_{14})B(2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$)N]Si(H)(2- $\text{S-C}_{10}\text{H}_7$) (L=PhC(N^tBu) $_2$) (**7**) 的合成

化合物 **7** 的合成方法与 **4** 类似, 其中称取 **1** (0.51 g, 1.0 mmol) 和 蔡硫醇 (0.16 g, 1 mmol) 用于反应, 搅拌 5 h。最后得到黄色固体产物 **7** 0.43 g, 产率为 64%。m.p. 205 °C; ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ : 1.13 (s, 9H), 1.31 (s, 9H) (CMe_3), 1.56~1.64 (m, 2H), 1.70~1.98 (m, 4H), 1.99~2.12 (m, 4H), 2.13~2.25 (m, 4H) (C_8H_{14}), 2.28 (s, 3H), 2.41 (s, 3H, *o*-Me), 2.75 (s, 3H, *p*-Me), 5.62 (s, 1H, SiH), 6.86 (s, 1H), 6.92~7.02 (m, 4H), 7.17~7.37 (m, 4H), 7.42~7.56 (m, 4H), 7.64 (d, $^3J_{\text{HH}}=8.3$ Hz, 1H) (C_6H_2 , C_6H_5 and C_{10}H_7); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ :

20.57, 20.82 (*p*-Me), 21.73 (*o*-Me), 22.67, 29.84, 31.59, 33.89 (C₈H₁₄), 32.38, 32.82 (CMe₃), 54.29, 54.43 (CMe₃), 125.22, 125.58, 126.93, 127.13, 127.21, 127.43, 127.97, 128.83, 129.01, 129.35, 129.47, 129.53, 132.11, 132.91, 133.61, 133.96, 133.99, 134.07, 135.25, 136.29, 137.05, 143.15 (C₆H₂, C₆H₅ and C₁₀H₇), 168.76 (PhC); ²⁹Si NMR (79 MHz, C₆D₆) δ: -56.70; Anal. calcd for C₄₂H₅₆BN₃Si: C 74.86, H 8.38, N 6.24; found C 74.54, H 8.21, N 6.87.

3.2.5 (L)[(1,5-C₈H₁₄)B(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)N]Si(H)(2-SC₁₀H₇) (L=PhC(N^tBu)₂) (**8**)的合成

化合物**8**的合成方法与**4**类似, 称取**2** (0.56 g, 1.0 mmol)和萘硫醇(0.16 g, 1 mmol)用于反应, 搅拌 5 h. 最后得到黄色固体产物**80.45** g, 产率为 66%. m.p. 169 °C; ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆) δ: 0.96 (d, ³J_{HH}=5.2 Hz, 3H), 1.17 (d, ³J_{HH}=5.3 Hz, 3H), 1.34 (d, ³J_{HH}=4.7 Hz, 3H), 1.81 (d, ³J_{HH}=5.3 Hz, 3H) (CHMe₂), 1.09 (s, 9H), 1.39 (s, 9H) (CMe₃), 1.47~1.56 (m, 1H), 1.57~1.65 (m, 1H), 1.70~1.79 (m, 2H), 1.86~1.95 (m, 1H), 1.96~2.03 (m, 2H), 2.05~2.15 (m, 4H), 2.23~2.40 (m, 2H), 2.47~2.51 (m, 1H) (C₈H₁₄), 3.28 (sept, ³J_{HH}=5.3 Hz, 1H), 4.01 (sept, ³J_{HH}=5.3 Hz, 1H) (CHMe₂), 5.30 (s, 1H, SiH), 6.91~7.01 (m, 3H), 7.06 (d, ³J_{HH}=8.1 Hz, 1H), 7.12~7.22 (m, 3H), 7.26~7.45 (m, 6H), 7.55 (d, ³J_{HH}=6.4 Hz, 1H), 7.65 (d, ³J_{HH}=6.5 Hz, 1H) (C₆H₃, C₆H₅ and C₁₀H₇); ¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆) δ: 22.76, 22.84 (CHMe₂), 25.21, 26.15, 27.23, 27.63, 33.44, 33.61, 34.60, 34.74 (C₈H₁₄), 25.88, 25.92 (CHMe₂), 32.43, 32.59 (CMe₃), 54.12, 54.47 (CMe₃), 124.57, 124.96, 125.18, 125.43, 126.19, 126.83, 127.08, 127.12, 128.53, 129.00, 129.92, 132.02, 132.79, 133.76, 133.89, 133.92, 135.25, 141.59, 147.11, 148.20 (C₆H₃, C₆H₅ and C₁₀H₇), 168.04 (PhC); ²⁹Si NMR (79 MHz, C₆D₆) δ: -50.22; Anal. calcd for C₄₅H₆₂BN₃Si: C 79.03, H 9.14, N 6.14; found C 78.97, H 9.28, N 6.30.

3.2.6 (L)[(1,5-C₈H₁₄)B(1-C₁₀H₁₅)N]Si(H)(2-SC₁₀H₇) (L=PhC(N^tBu)₂) (**9**)的合成

化合物**9**的合成方法与**4**类似, 称取**3** (0.53 g, 1.0 mmol)和萘硫醇(0.16 g, 1 mmol)用于反应, 搅拌 5 h. 最后得到黄色固体产物**90.37** g, 产率为 54%. m.p. 183 °C; ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆) δ: 1.39 (s, 18H, CMe₃), 1.40~1.51 (m, 1H), 1.51~1.57 (m, 4H), 1.58~1.68 (m, 4H), 1.97~2.10 (m, 6H) (Ad-H), 1.85~1.96 (m, 6H), 2.20~2.27 (m, 2H), 2.40~2.69 (m, 6H) (C₈H₁₄), 6.22 (s, 1H, SiH), 6.97~7.03 (m, 3H), 7.18~7.27 (m, 2H), 7.35~7.41 (m, 2H), 7.58~7.64 (m, 2H), 7.65~7.71 (m, 1H), 7.93 (dd, ³J_{HH}=8.5 Hz, ²J_{HH}=1.8 Hz, 1H), 8.34 (s, 1H) (C₆H₅

and C₁₀H₇); ¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆) δ: 23.11, 33.74, 36.52 (C₈H₁₄), 31.09, 44.79, 58.57 (Ad-C), 31.80 (CMe₃), 54.85 (CMe₃), 125.33, 125.94, 127.19, 128.71, 129.02, 132.19, 132.63, 133.31, 134.08, 135.11, 136.05 (C₆H₅ and C₁₀H₇), 167.79 (PhC); ²⁹Si NMR (79 MHz, C₆D₆) δ: -83.15; Anal. calcd for C₄₃H₆₀BN₃Si: C 74.86, H 8.77, N 6.09; found C 74.76, H 8.72, N 6.57.

3.2.7 (L)[(1,5-C₈H₁₄)B(2,4,6-Me₃C₆H₂)N]Si(H)[S-C₆H₄(4-F)] (L=PhC(N^tBu)₂) (**10**)的合成

化合物**10**的合成方法与**4**类似, 称取**1** (0.51 g, 1.0 mmol)和对氟苯硫酚(0.13 g, 1 mmol)用于反应, 搅拌 5 h. 最后得到黄色固体产物**100.44** g, 产率为 68%. m.p. 235 °C; ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ: 1.14 (s, 9H), 1.23 (s, 9H) (CMe₃), 1.54~1.65 (m, 4H), 1.76~1.95 (m, 4H), 1.96~2.10 (m, 6H), 2.19 (s, 3H, *p*-Me), 2.41 (s, 3H), 2.65 (s, 3H) (*o*-Me), 5.50 (s, 1H, SiH), 6.69~6.74 (m, 4H), 6.79~6.82 (s, 1H), 6.86~6.89 (s, 1H), 6.90~7.04 (m, 4H), 7.19~7.28 (m, 1H) (C₆H₅, C₆H₄ and C₆H₂); ²⁹Si NMR (79 MHz, C₆D₆) δ: -57.96; Anal. calcd for C₃₈H₅₃BFN₃SSi: C 71.11, H 8.32, N 6.55; found C 71.21, H 8.32, N 6.65.

3.2.8 (L)[(1,5-C₈H₁₄)B(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)N]Si(H)[SC₆H₄(4-F)] (L=PhC(N^tBu)₂) (**11**)的合成

化合物**11**的合成方法与**4**类似, 其中称取**2** (0.56 g, 1.0 mmol)和对氟苯硫酚(0.13 g, 1.0 mmol)用于反应, 搅拌 5 h. 最后得到黄色固体产物**110.47** g, 产率为 69%. m.p. 148 °C; ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆) δ: 1.05 (d, ³J_{HH}=6.5 Hz, 3H), 1.18 (d, ³J_{HH}=6.6 Hz, 3H), 1.30 (d, ³J_{HH}=6.7 Hz, 3H), 1.76 (d, ³J_{HH}=6.7 Hz, 3H) (CHMe₂), 1.12 (s, 9H), 1.33 (s, 9H) (CMe₃), 1.46~1.63 (m, 4H), 1.85~2.16 (s, 6H), 2.20~2.39 (m, 2H), 2.44 (s, 2H), (C₈H₁₄), 3.24 (sept, ³J_{HH}=6.6 Hz, 1H), 3.91 (sept, ³J_{HH}=6.7 Hz, 1H) (CHMe₂), 5.10 (s, 1H, SiH), 6.50~6.58 (m, 2H), 6.59~6.67 (m, 2H), 6.91~7.08 (m, 4H), 7.17~7.24 (m, 2H), 7.25~7.33 (m, 2H) (C₆H₃, C₆H₄ and C₆H₅); ¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆) δ: 22.78, 22.72 (CHMe₂), 25.21, 25.75, 27.10, 27.67, 33.35, 33.57, 34.53, 34.74 (C₈H₁₄), 26.00, 26.10 (CHMe₂), 32.56, 32.60 (CMe₃), 54.06, 54.38 (CMe₃), 114.70, 124.40, 124.86, 125.82, 126.86, 127.07, 128.42, 129.05, 129.85, 131.41, 135.03, 136.58, 141.48, 147.00, 147.90, 160.85, 162.80 (C₆H₃, C₆H₄ and C₆H₅), 168.42 (PhC); ²⁹Si NMR (79 MHz, C₆D₆) δ: -51.57; ¹⁹F NMR (376 MHz, C₆D₆) δ: -116.94. Anal. calcd for C₄₅H₅₈BN₃OSi: C 72.01, H 8.70, N 6.14; found C 72.13, H 8.86, N 6.83.

3.2.9 (L)[(1,5-C₈H₁₄)B(2,4,6-Me₃C₆H₂)N]Si(H)[SC₆H₄(2-Cl)] (L=PhC(NⁱBu)₂) (**12**)的合成

化合物**12**的合成方法与**4**类似, 其中称取**1** (0.51 g, 1.0 mmol)和2-氯苯硫醇(0.14 g, 1 mmol)用于反应, 搅拌5 h. 最后得到黄色固体产物**12** 0.37 g, 产率为56%. m.p. 175 °C; ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ: 1.16 (s, 9H), 1.24 (s, 9H) (CMe₃), 1.54~1.66 (m, 4H), 1.77~1.99 (m, 4H), 2.00~2.14 (m, 6H) (C₈H₁₄), 2.23 (s, 3H, *p*-Me), 2.47 (s, 3H), 2.65 (s, 3H) (*o*-Me), 5.55 (s, 1H, SiH), 6.67~6.73 (m, 1H), 6.75~6.82 (m, 2H), 6.84~7.00 (m, 4H), 7.19~7.28 (m, 3H), 7.44~7.49 (m, 1H) (C₆H₂, C₆H₄ and C₆H₅); ¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆) δ: 20.47 (*p*-Me), 20.93, 21.46 (*o*-Me), 29.85, 30.73, 31.60, 33.93 (C₈H₁₄), 32.24, 32.72 (CMe₃), 54.44, 54.52 (CMe₃), 126.08, 126.78, 127.13, 127.30, 129.07, 129.18, 129.35, 129.49, 133.55, 134.99, 135.82, 136.28, 136.80, 138.06, 138.49, 143.47 (C₆H₂, C₆H₄ and C₆H₅), 169.45 (PhC); ²⁹Si NMR (79 MHz, C₆D₆) δ: -59.81; Anal. calcd for C₃₈H₅₃BClN₃SSi: C 69.34, H 8.12, N 6.38; found C 69.46, H 8.22, N 6.43.

3.2.10 (L)[(1,5-C₈H₁₄)B(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)N]Si(H)[SC₆H₄(2-Cl)] (L=PhC(NⁱBu)₂) (**13**)的合成

化合物**13**的合成方法与**4**类似, 其中称取**2** (0.56 g, 1.0 mmol)和2-氯苯硫醇(0.14 g, 1 mmol)用于反应, 搅拌5 h. 最后得到黄色固体产物**13** 0.49 g, 产率为70%. m.p. 193 °C; ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ: 1.13 (s, 9H), 1.39 (s, 9H) (CMe₃), 1.16 (d, ³J_{HH}=6.9 Hz, 3H), 1.24 (d, ³J_{HH}=6.7 Hz, 3H), 1.31 (d, ³J_{HH}=6.7 Hz, 3H), 1.71 (d, ³J_{HH}=6.6 Hz, 3H) (CHMe₂), 1.47~1.64 (m, 2H), 1.74~1.81 (m, 2H) 1.88~2.15 (m, 8H), 2.23~2.40 (m, 1H), 2.44~2.51 (m, 1H) (C₈H₁₄), 3.33 (sept, ³J_{HH}=6.5 Hz, 1H), 3.93 (sept, ³J_{HH}=6.6 Hz, 1H) (CHMe₂), 5.15 (s, 1H, SiH), 5.68~5.73 (m, 1H), 6.51~6.68 (m, 3H), 6.88~7.08 (m, 3H), 7.17~7.24 (m, 2H), 7.26~7.37 (m, 2H), 7.54~7.59 (m, 1H) (C₆H₃, C₆H₄ and C₆H₅); ¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆) δ: 22.23, 22.77 (CHMe₂), 26.02, 26.06 (CHMe₂), 32.36, 32.47 (CMe₃), 25.15, 26.12, 27.15, 27.67, 33.45, 33.55, 34.64, 34.71, (C₈H₁₄), 54.36, 54.43 (CMe₃), 124.65, 124.83, 125.91, 126.23, 126.70, 127.09, 128.76, 129.09, 129.43, 129.86, 130.14, 134.97, 135.37, 138.10, 141.62, 147.06, 148.17 (C₆H₃, C₆H₄ and C₆H₅), 168.61 (PhC); ²⁹Si NMR (79 MHz, C₆D₆) δ: -52.77; ¹¹B NMR (128 MHz, C₆D₆) δ: -12.65; Anal. calcd for C₄₅H₅₈BN₃OSi: C 70.32, H 8.49, N 6.00; found C 70.65, H 8.33, N 6.11.

3.2.11 (L)[(1,5-C₈H₁₄)B(1-C₁₀H₁₅)N]Si(H)[SC₆H₄(2-Cl)] (L=PhC(NⁱBu)₂) (**14**)的合成

化合物**14**的合成方法与**4**类似, 其中称取**3** (0.53 g, 1.0 mmol)和2-氯苯硫醇(0.14 g, 1 mmol)用于反应, 搅拌5 h. 最后得到黄色固体产物**14** 0.67 g, 产率为57%. m.p. 217 °C; ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ: 1.36 (s, 18H, CMe₃), 1.00~1.29 (m, 4H), 1.39~1.74 (m, 8H), 1.84~2.19 (m, 6H), 2.22~2.35 (m, 3H), 2.38~2.54 (m, 8H) (Ad-H, C₈H₁₄), 6.18 (s, 1H, SiH), 6.92~7.00 (m, 6H), 7.26~7.33 (m, 3H) (C₆H₄ and C₆H₅); ²⁹Si NMR (79 MHz, C₆D₆) δ: -172.51; ¹¹B NMR (128 MHz, C₆D₆) δ: 47.30. Anal. calcd for C₄₅H₅₈BN₃OSi: C 69.47, H 8.52, N 6.23; found C 69.43, H 8.87, N 6.44.

3.2.12 (L)[(1,5-C₈H₁₄)B(2,4,6-Me₃C₆H₂)N]Si(H)(N-Ph₂) (L=PhC(NⁱBu)₂) (**15**)的合成

称取**1** (0.51 g, 1.0 mmol)溶于甲苯(20 mL), 室温下加入二苯胺(0.17 g, 1 mmol), 搅拌下形成溶液. 然后加热至70 °C反应12 h. 待自然冷却至室温后, 减压除去溶剂, 经正己烷洗涤得到黄色固体产物**15** 0.51 g, 产率为74%. m.p. 213 °C; ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ: 1.16 (s, 18H, CMe₃), 1.39~1.57 (m, 4H), 1.65~1.90 (m, 4H), 1.91~2.17 (m, 6H) (C₈H₁₄), 2.19 (d, ³J_{HH}=4.9 Hz, 6H, *o*-Me), 2.48 (s, 3H, *p*-Me), 5.90 (s, 1H, SiH), 6.78~6.88 (m, 5H), 6.89~7.04 (m, 4H), 7.05~7.15 (m, 4H), 7.19~7.24 (m, 2H), 7.47~7.52 (m, 2H) (C₆H₅ and C₆H₂); ¹¹B NMR (128 MHz, C₆D₆) δ: -15.53; ²⁹Si NMR (79 MHz, C₆D₆) δ: -59.81; Anal. calcd for C₄₄H₅₉BN₄Si: C 77.39, H 8.71, N 8.20; found C 77.54, H 8.23, N 8.76.

辅助材料(Supporting Information) 化合物单晶测试方法和结构修正参数、化合物**5**、**7**和**11**的晶体结构参数、化合物**4**~**15**的¹H、¹³C、¹¹B、²⁹Si NMR谱. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Rodriguez, R.; Gau, D.; Contie, Y.; Kato, T.; Saffon-Merceron, N.; Baccaredo, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 11492.
- [2] Buff, H.; Wöhler, F. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1857**, *104*, 94.
- [3] Tarczay, G.; Förstel, M.; Maksyutenko, P.; Kaiser, P. I. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8776.
- [4] Crivello, J. V.; Bi, D. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 2729.
- [5] Sheldrick, W. S. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Eds: Patai, S.; Rappoport, Z., John Wiley & Sons, Hoboken, **1989**, Chapter 3.
- [6] Mizuhata, Y.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479.
- [7] Yao, S.; Xiong, Y.; Driess, M. *Organometallics* **2011**, *30*, 1748.
- [8] Asay, M.; Jones, C.; Driess, M. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354.
- [9] Sen, S. S.; Khan, S.; Nagendran, S.; Roesky, H. W. *Acc. Chem. Res.*

- 2012, 45, 578.
- [10] Koike, T.; Honda, S.; Ishida, S.; Iwamoto, T. *Organometallics* **2020**, 39, 4149.
- [11] Azhakar, R.; Ghadwal, R. S.; Roesky, H. W.; Hey, J.; Stalke, D. *Organometallics* **2011**, 30, 3853.
- [12] (a) Yao, S.; van Wüllen, C.; Sun, X.-Y.; Driess, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 3250.
(b) Meltzer, A.; Inoue, S.; Präsang, C.; Driess, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3038.
(c) Jana, A.; Samuel, P. P.; Tavčar, G.; Roesky, H. W.; Schulzke, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10164.
- [13] Seitz, A. E.; Eckhardt, M.; Sakya, S. S.; Erlebach, A.; Peresypkina, E. V.; Roesky, H. W.; Sierka, M.; Scheer, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 6655.
- [14] Parvin, N.; Pal, S.; Khan, S.; Das, S.; Pati, S. K.; Roesky, H. W. *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 1706.
- [15] Jutzi, P.; Bunte, E.-A.; Holtmann, U.; Neumann, B.; Stammer, H.-G. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 446, 139.
- [16] Haaf, M.; Schmiedl, A.; Schmedake, T. A.; Powell, D. R.; Millevolte, A. J.; Denk, M.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12714.
- [17] Lee, G.-H.; West, R.; Müller, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8114.
- [18] (a) Driess, M.; Yao, S.; Brym, M.; van Wüllen, C.; Lentz, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9628.
(b) Yao, S.; Brym, M.; van Wüllen, C.; Driess, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 4159.
- [19] Jana, A.; Schulzke, C.; Roesky, H. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 4600.
- [20] Li, J.; Liu, Y.; Kundu, S.; Keil, H.; Zhu, H.; Herbst-Irmer, R.; Stalke, D.; Roesky, H. W. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 7910.
- [21] Zhao, Y.; Chen, Y.; Zhang, L.; Li, J.; Peng, Y.; Chen, Z.; Jiang, L.; Zhu, H. *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 5215.
- [22] Kong, D.; Dai, W.; Zhao, Y.; Chen, Y.; Zhu, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2023**, 43, 1843 (in Chinese).
(孔德亮, 戴闻, 赵怡玲, 陈艺林, 朱红平, 有机化学, **2023**, 43, 1843.)
- [23] Benedek, Z.; Szilvási, T. *RSC Adv.* **2015**, 5, 5077.
- [24] 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.)
- [25] Oestreich, M.; Hermeke, J.; Mohr, J. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 2202.
- [26] Jana, A.; Leusser, D.; Objartel, I.; Roesky, H. W.; Stalke, D. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 5458.
- [27] Öz, E.; Koç, S.; Çinbilgel, İ.; Yanıkoğlu, A.; Çetin, H. *Marmara Pharm. J.* **2018**, 22, 322.

(Cheng, F.)