

硼烯化合物的合成及应用

李珺浩¹, 孙昉¹, 杜泓霖², 洪辉龙¹, 王琨皓¹, 卞江^{1,*}

¹ 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

² 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871

摘要: 含一价硼的硼烯化合物在大多数情况下是不稳定的, 本文从硼烯的电子结构着手, 通过前人合成的一系列硼烯化合物, 综述了稳定此类化合物的通用方法。同时本文简要介绍了金属和无金属硼烯配合物及其性质, 其中的一些性质已经在固氮领域得到应用。

关键词: 硼烯化合物; 主族配合物; 固氮

中图分类号: G64; O6

Synthesis and Applications of Borylenes

LI Junhao¹, SUN Fang¹, DU Honglin², HONG Huilong¹, WANG Kunhao¹, BIAN Jiang^{1,*}

¹ College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China.

² School of Earth and Space Science, Peking University, Beijing 100871, P. R. China.

Abstract: In most cases, borylenes containing boron (I) are unstable. In this article, we proceed from the electron configuration of borylene and review the common methods of stabilizing this category of compounds through a series of borylenes in literature. In addition, the article briefly introduces the metallic borylenes and non-metallic borylenes and their properties. Some of these properties have been applied in nitrogen fixation.

Key Words: Borylene compound; Main group element coordination; Nitrogen fixation

相对于常规价态的化合物, 低价化合物通常不稳定, 难以得到。但正因为不稳定, 才使得低价化合物具有较高的反应活性, 在一些特殊领域有着不可替代的作用。由于性质不稳定, 低价化合物的研究往往极为困难, 常需要极端的合成条件。即使能制备得到, 低价化合物也不能长时间稳定存在, 大多即刻分解, 更不要说细致研究它们的性质和应用了。因此, 研究低价化合物首先要解决它们的稳定性问题。

作为低价化合物的代表之一, 硼烯化合物的性质与其他主族化合物有很大差别, B 只有一个价电子参与成键, 还剩下一对孤对电子和空轨道, 这会导致这个缺电子化合物变得十分不稳定。早在 1967 年, Timms^[1]在 1950–2000 °C、133 Pa 下使 BF₃ 通过晶体硼的表面, 从而得到了 BF, 开启了硼烯化合物研究的大门。BF 代表了一大类新的化合物——硼烯。由于 BF 不稳定, 于是人们首先利用理论化学方法进行探索, 尝试寻找稳定的硼烯化合物。

1 金属硼烯配合物

BF 与 CO 是等电子体。根据等瓣相似理论, BF 具有与 CO 相似的性质, BF (以 AE 表示)也可以与金属进行配位, 预测其配位模式应与 CO 类似。通过密度泛函理论计算, 人们得到了一系列硼烯化合物(AE)的分子轨道图(图 1)^[2]。

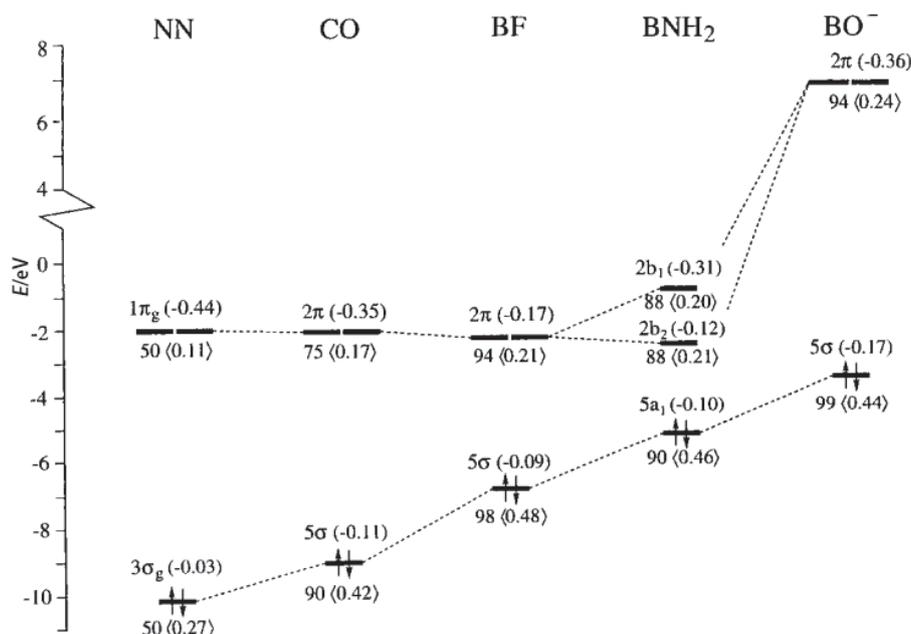


图 1 N_2 、CO、BF、 BNH_2 和 BO^- 的价轨道能级图(eV)^[2]

能级下方标明了 A 原子对轨道贡献的百分比, 尖括号内是与 $Fe(CO)_4$ 片段前线轨道的重叠部分;
能级上方的括号中给出了 Mulliken 集居数

众所周知, CO 是一类重要配体, 它的 5σ HOMO 具有较高的能量, 而 2π LUMO 能量较低, 使 CO 可以与金属形成众多的羰基配合物。从图 1 可以清楚看出, 从 CO 到 BF, 其 HOMO 能量逐渐升高, LUMO 能量逐渐下降。前线轨道的不同导致了它们性质的不同, 较高的 HOMO 会增强 AE 作为 σ 给体的能力, 而较低的 LUMO 则会有利于 AE 与金属形成反馈 π 键, 所以 AE 的配位能力按照 $N_2 \leq CO < BF < BNH_2$ 的顺序增加。在这个系列中, 由于 LUMO 能量只是轻微的下, 所以相对于反馈 π 键的增强, σ 配键的作用更为突出^[3]。

很早人们就知道与过渡金属配位可以稳定那些在通常情况下不稳定的配体, 如 SiO、CS 及环丁二烯^[4], 而 BF 又具有良好的配位能力, 于是人们想到可以利用与金属形成配合物的方法来稳定硼烯, 但实验证明, 高极性和正电荷的聚集使得 BF 类配体组成的配合物在动力学上不稳定。为了解决硼烯的动力学不稳定性问题, 人们想到了可以利用大的位阻来进行立体保护。仔细观察硼烯配合物中硼烯周围的空间情况可以看到, 尽管硼烯的一侧已经有大的金属片段保护, 但像 BF、 BO^- 这样的配体很可能在后侧受到攻击。因此, 我们可以进行更好的空间保护——在硼烯后侧同时进行立体保护, 就像 $R-B=N-R'$ 那样, 通过两侧大的 R 基对 B 进行立体保护^[5]。

BNR_2 的结构特点使得配体两侧都得到立体保护, 于是在 1970 年 Schmid 等^[6]报道合成了 $[Fe(CO)_4(BNR_2)]$ ($R = CH_3, C_2H_5$), 但是这些化合物对热不稳定, 容易低聚成 $[Fe(CO)_4(BNR_2)]_n$ 。Braunschweig 和 Wagner^[7]报道了双核配合物 $[Mn_2(C_5H_5)_2(CO)_4\{BN(CH_3)_2\}]$, 该化合物除了可以在金属、配体两侧进行立体保护外, 双核金属片段也可能通过形成更好的反馈 π 键来稳定配合物。再从

轨道能级来分析 BNR_2 的性质。以 BNH_2 为例，它的前线轨道的能量甚至比 BF 还要有利： $5a_1$ HOMO 的能量更高，而 $2b_2$ LUMO 轨道能量更低。

观察图 1 中序列，不难发现 BO -配体与其他化合物的变化并不一致。尽管它的前线轨道 $5s$ 和 $2p^*$ 在形状上与其他的 BE 配体相似，但是从定域的程度和与金属碎片轨道重叠的程度来判断，由于带负电荷， BO -轨道的能量发生了相当大的变化， $2\pi^*$ 轨道的能量变得相当高。对孤立配体的轨道能计算结果必须慎重，因为与金属配位会大大降低配体上的负电荷，从而降低轨道能量。尽管如此，很明显 BO -不是一个理想的 π 受体，但另一方面，它可能是一个很好的给体。

根据以上分析，基本上明确了稳定硼烯配合物的方法。在 1995 年和 1998 年 Braunschweig 等^[8,9] 分别合成了桥连(a)和末端位置(b)的过渡金属硼烯配合物，并给出了结构表征(图 2)。

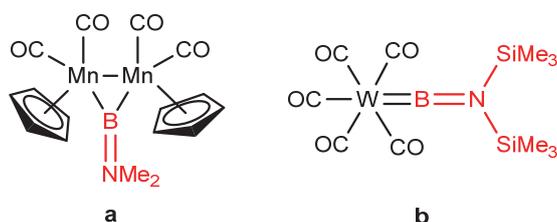


图 2 第一个结构上表征的桥连(a)和末端的硼烯(b)

通过与金属形成配合物可以稳定硼烯，原因主要是硼烯与金属形成配键和反馈 π 键。所用金属一般为低价的 d 区中至后过渡金属，其他配体为强的 π -接受体(如 CO)。这类化合物中 B 带正电荷，需要很强的反馈 π 键来稳定，桥联的金属具有更适合的电子构型来稳定硼烯，因此相对于单核金属配合物，双核金属硼烯配合物具有更高的稳定性。从动力学的角度出发，大的位阻保护可以降低配合物的反应性，使硼烯更稳定。

2 无金属硼烯化合物

在过去 20 年里，已经建立起各种合成桥连或末端硼烯配合物的实验方法^[10]。硼烯化合物之所以不稳定是因为硼原子具有缺电子性，而金属可以与硼烯化合物形成配位键和反馈 π 键，使硼烯的所有轨道都有电子填入。下一个问题是，是否可以通过其他非金属给体使硼烯化合物稳定呢？

观察 BR 的轨道，若 R 与 B 之间只有一根 σ 键相连，对于缺电子的 B 是不稳定的，为了降低 B 的正电性，可以用 Lewis 碱对硼的空轨道进行配位，分别形成二配位和三配位的硼烯化合物，而这种结构恰好与过渡金属配合物类似，只不过角色发生了转换，即硼烯可以与配体形成配位键和反馈 π 键。

于是，Braunschweig 等^[11]用最常见的配体 CO 进行尝试： $(\text{OC})_5\text{MoBTp}$ ($\text{Tp} = 2,6\text{-di}(2,4,6\text{-triisopropylphenyl})\text{-phenyl}$) 在饱和 CO 的苯溶液经 18 h 的搅拌回流，颜色从黄色变为蓝色，最终得到蓝色晶体 **c** (图 3)^[12]。化合物 **c** 和硼烷羰基加合物之间的结构差异表明 **c** 中硼原子以强反馈 π 键结合 CO ，如在传统的过渡金属羰基配合物中观察到的那样，表明硼在这种情况下表现出与过渡金属相似的性质。

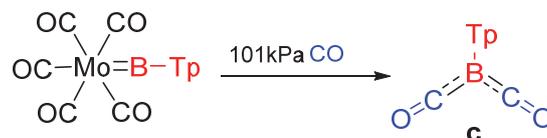


图 3 化合物 c 的制备

卡宾是一类既可以接受电子又可以给出电子的化合物,因此人们研究了卡宾是否可以稳定硼烯。Bertrand 等^[13]发现了第一种无金属的化合物 **d**(图 4)。这种三配位的 B-H 配合物的稳定性可归因于两个 cAAC^{Cy} 配体的强 π -受体性质,这种配体允许硼原子的 π 电子离域^[14]。

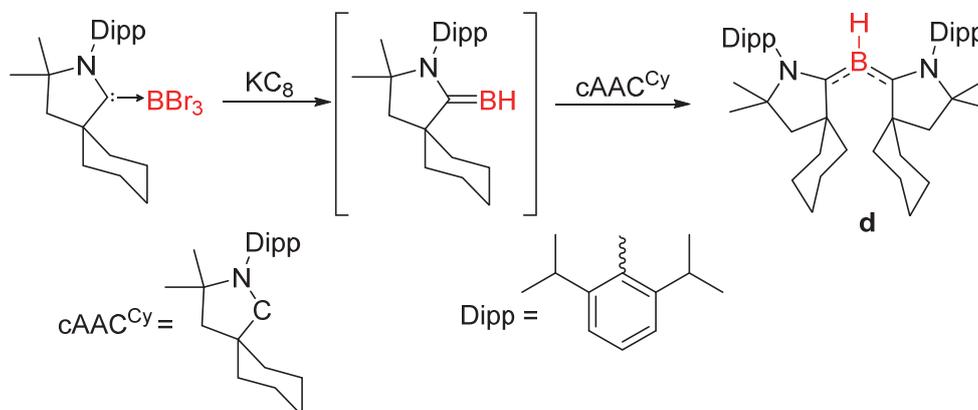


图 4 化合物 **d** 的合成路线

正如前面提到的,由于特殊的电子特性,硼烯化合物显示出有趣的反应性。Bertrand 等^[15]报道,低能量的 LUMO 使硼烯可以与路易斯碱反应形成路易斯酸碱加合物。化合物 **e** 与 CO 反应得到 cAAC^{Cy}-CO 化合物 **e2**,与 H₂ 发生了另一种有趣的反应,得到化合物 **e1**(图 5)。

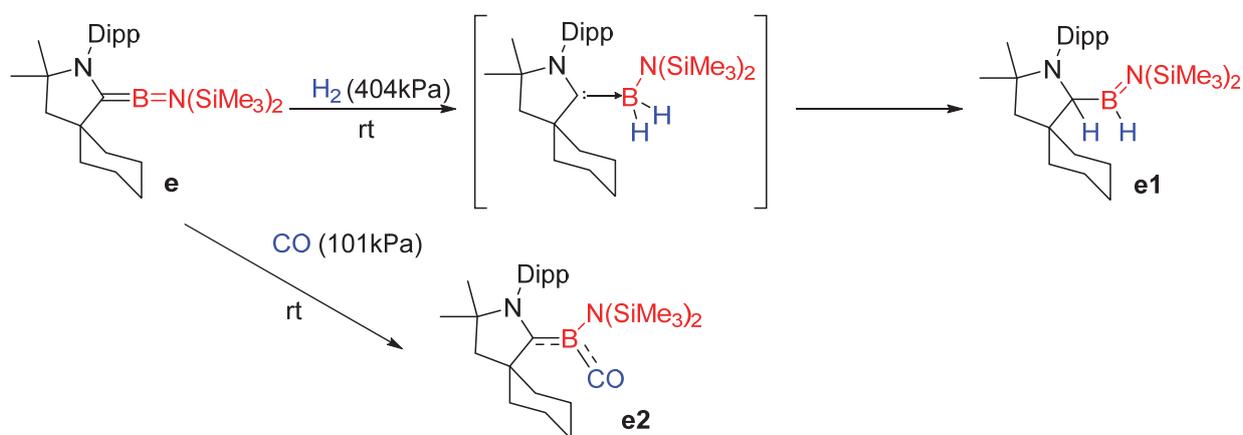


图 5 化合物 **e** 与 CO 或 H₂ 的反应

此外,2011 年 Borylen^[13]第一次成功的将 **d** 氧化(图 6),证明了通过与卡宾配位确实使得硼原子由缺电子变得富电子。

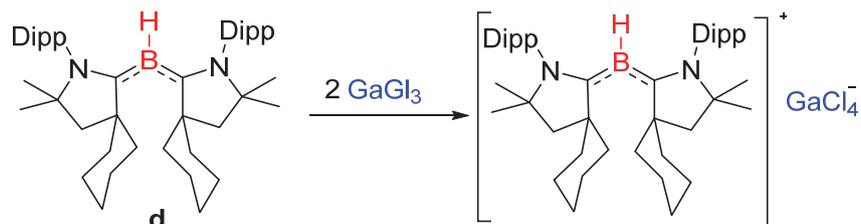


图 6 化合物 **d** 的氧化反应

一个更好的验证方法是 2016 年由 Braunschweig 等^[16]提出的,通过异腈的稳定化作用, **f** 与 GaCl_3 和 AlCl_3 反应生成两个完全不同的产物(图 7)。可以猜测, GaCl_3 易与较软的 B 配位(**f1**), 而 AlCl_3 则与较硬的氮相连(**f2**)。此实验充分证明了 B 具有了 Lewis 碱性, 可由缺电子体系转变为富电子体系。

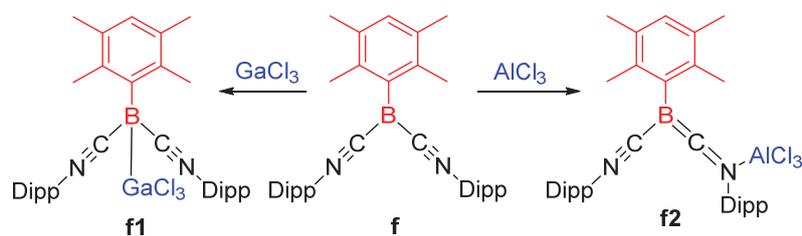


图 7 化合物 **f** 与 GaCl_3 和 AlCl_3 的反应

Braunschweig 等^[17]最近报道了另一种合成混合碱稳定的硼烯化合物的策略。 **g** 可以在光解条件下将 CO 配体交换为许多其他路易斯碱。在没有另一种路易斯碱的情况下, 可以观察到 cAAC 配体中 C-H 键的活化(图 8)。

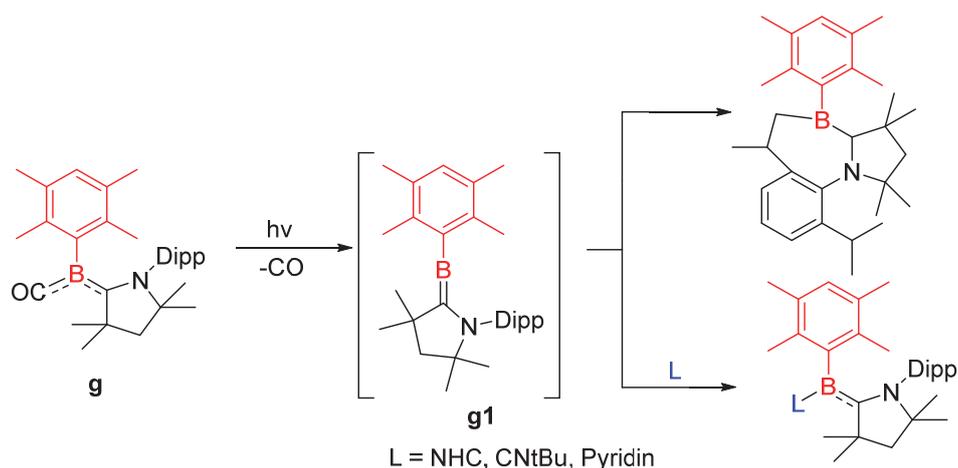


图 8 新型双碱稳定的硼烯化合物的合成

2015 年, Kinjo 等^[18]用被碱稳定的 AuCl 配合物与化合物 **h** 反应得到两种不同的产物, 反应方式取决于碱的性质(图 9)。虽然在与 $[(\text{PPh}_3)\text{AuCl}]$ 反应时三苯基膦配体被 **h** 取代, 但与 $[\text{LAuCl}]$ 的反应生成了双碱稳定的金阳离子。

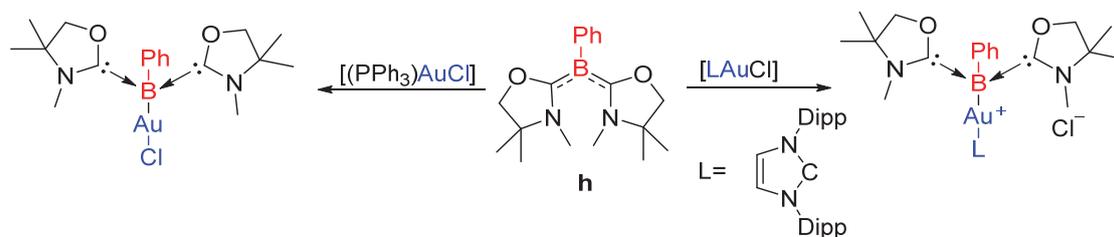


图 9 化合物 **h** 与碱稳定的 AuCl 配合物的反应

通过这些例子可以观察到硼烯在某种程度上与过渡金属是类似的, 它们可以接受配体的配位,

从而降低了硼的正电性。其中最成功的配体就是卡宾类配体，这类配体具有较大的位阻和非常强的给电子能力，使得硼烯配合物甚至具有了 Lewis 碱性。这些性质使硼烯成为为数不多的主族元素配合物的代表。

3 硼烯化合物在固氮中的应用

受到自然界中铁钨催化剂在常温、常压下就能够实现固氮的启发^[19]，固氮的一种思路就是使用均相过渡金属配合物催化剂来结合氮气，并最终使其官能化^[20]。化学家们已经制备了许多能够与氮气反应的配合物，其中以低价过渡金属配合物最为成功^[21]，过渡金属配合物在与氮气结合过程中的机理，可以通过过渡金属中心的 d 电子向氮气的反键轨道转移来说明(图 10)，该过程使得氮气被活化，从而使得氮气进一步的反应与官能化变得易于进行。

与过渡金属相似，低价 p 区元素化合物近些年也被研究得越来越充分^[22]。如前文所述，Lewis 碱稳定的硼烯化合物，就是这种化合物中有代表性的一类^[23,24]。最近的研究表明，不稳定的 PhB 能够在常规条件下结合氮气^[25]，这进一步提升了在氮气活化中利用硼烯化合物的可行性。

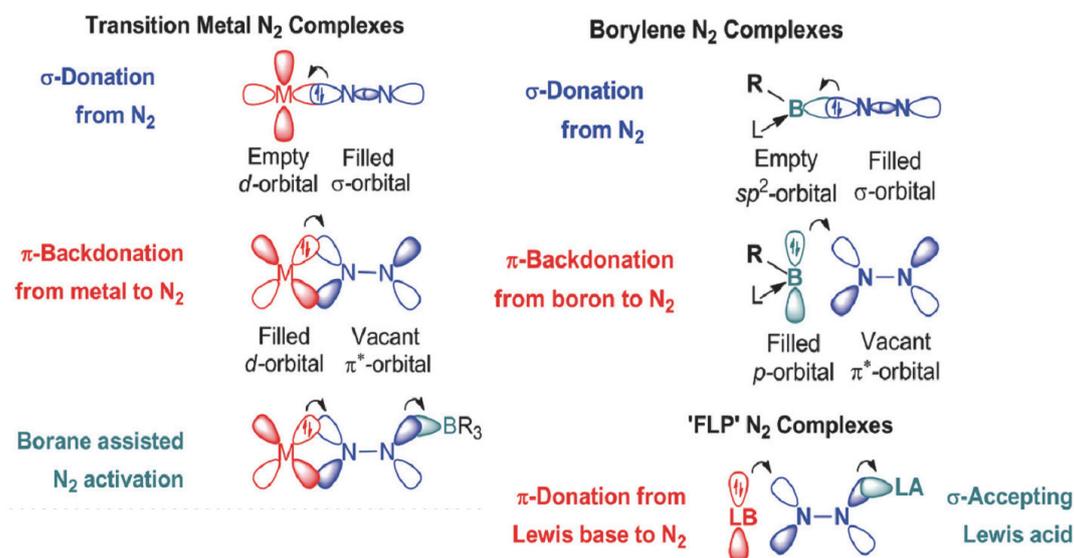


图 10 固氮过程中电子转移的机制

Braunschweig 与其同事通过对 **11** 进行单电子还原得到缺失一个电子的自由基产物 **12**，在 N_2 气氛下继续还原发现暗紫色氮气活化产物 **14** 已经初步形成。然而，当升到室温时，产物颜色变为深蓝色，形成二钾配合物 **13** (图 11)。该化合物可从反应混合物中以 64% 的产率被分离。用晶体学技术分析了 **14** 和 **13** 的结构，发现 **14** 的结构是不对称的，而 **13** 包含对称单元。值得注意的是，在 **14** 中观察到的氮氮键长度为 0.1248(4) nm，该数值与许多有机物中氮氮双键相近，并且远远小于通常观察到的氮氮单键长度。

14 中与过渡金属类似的相互作用可以体现在卡宾和硼烯(0.1528(5) nm, 0.1541(4) nm)之间短的化学键中。这些短距离和其他 cAAC 的一价硼烯配合物中的类似，表明这个体系中的硼烯是对氮气分子的 σ 键电子的接受者和 π 电子的提供者。

二钾配合物 **13** 的固体结构显示出与 **14** 中稍微不同的结合机制。**13** 中观察到 B-N 键的伸长和卡宾-B 键的缩短，表明相对于 N_2 片段，从硼烯到 cAAC 配体的反键程度增加。由于还原配合物中的 N-N 轨道已经包含相对于 **14** 的额外电子，减少了硼的反馈 π 键，这与预期观察到的结果相同。

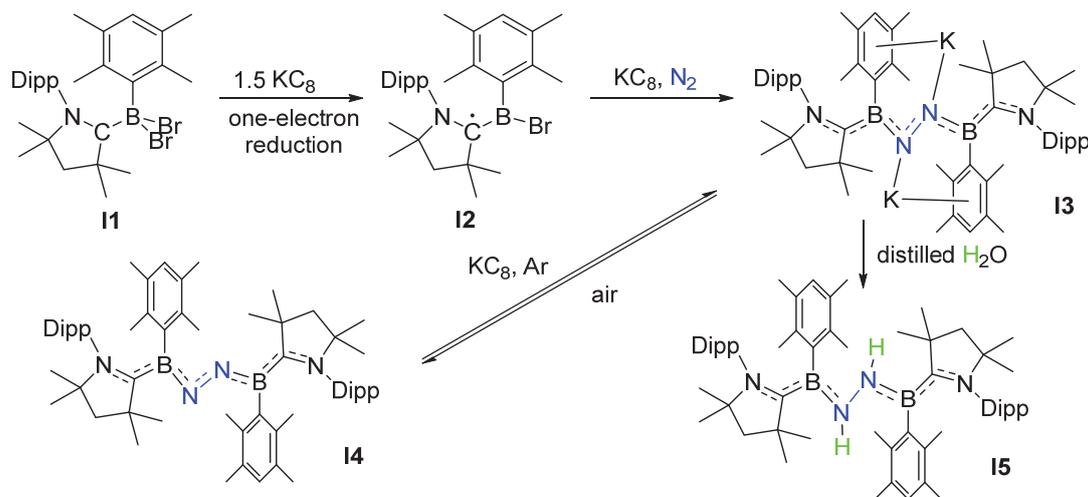


图 11 固氮的反应路线

当暴露在空气中时, 配合物 **13** 很容易被氧化成中性氮化合物 **14**, 提供了一个分离 **14** 的路线。类似地, 如果允许 **14** 在氩气氛下与 KC_8 反应, 则观察到二钾配合物 **13** 的再生。**13** 与蒸馏水反应产生新的绿松石色物质, 即双自由基化合物 **15**。**15** 的固态结构证明了二硼胺络合物的形成过程, N—N 键的距离为 0.1402(2) nm, 处于 N—N 单键的可接受范围内。

配合物 **15** 是分离的第一个含有 N—N 单键的物质。这是非常有意义的, 因为它表明, 不仅氮气可以被固定在两个硼烯单元之间, 而且该框架能够支持在温和的反应条件下将氮气还原为胺的衍生物。该反应可以认为是氮气部分还原为氨, 并为进一步研究主族配合物的固氮提供了依据, 这一结果表明该领域迈出了令人欣喜的一步。

4 结语

本文介绍了硼烯化合物的合成及研究进展。人们认识到硼烯不稳定的原因是硼原子的缺电子性, 于是利用硼烯与金属形成反馈 π 键, 同时通过大的位阻保护提供动力学稳定, 合成得到一系列金属硼烯化合物。同样, 通过 Lewis 碱对硼进行配位也可以达到使之稳定的目的, 其中卡宾是最成功的一类配体。卡宾作为 σ 给体和 π 受体, 给缺电子的硼烯提供了电子, 甚至使硼具有了 Lewis 碱性。这些努力使不稳定的硼烯可以在通常情况下得以稳定存在, 从而为研究硼烯的性质提供了条件。

主族配合物应该具有与过渡金属配合物相似的性质。基于这种与过渡金属的高度相似性, 人们发现了硼烯主族配合物可以用来活化氮分子, 并通过加入还原剂将氮分子还原为胺的衍生物。研究发现, 通过适当调控硼的电子结构, 具有填充轨道和空轨道的硼烯化合物能够很好地固定 N_2 。可以预见, 如何设计出更适合的配体对于实现硼烯主族配合物固氮有着重要意义, 同时成本也是该方法实现工业化的重要因素。总之, 这些最新结果提供了对主族元素研究的新见解, 但在硼烯实现大规模应用之前, 仍然需要人们不断努力取得更多的进展。

通过本文的介绍, 大家可以根据硼烯化合物的例子举一反三, 思考更多低价主族化合物的合成及性质, 设计出具有特殊功能的分子。

参 考 文 献

- [1] Timms, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629.
- [2] Ehlers, A. W.; Baerends, E. J.; Bickelhaupt, F. M.; Radius, U. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 210.
- [3] Bickelhaupt, F. M.; Radius, U.; Ehlers, A. W.; Hoffmann, R.; Baerends, E. J. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1.

- [4] Criegee, R.; Schroeder, G. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1959**, 623, 1.
- [5] a) Nöth, H. *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1664.
b) Nöth, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1603.
- [6] Schmid, G.; Petz, W.; Nöth, H. *Inorg. Chem. Acta* **1970**, 4, 423.
- [7] Braunschweig, H.; Wagner, T. *Angew. Chem.* **1995**, 107, 904.
- [8] Braunschweig, H.; Wagner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 825.
- [9] a) Braunschweig, H.; Kollann, C.; Englert, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3179.
b) Braunschweig, H.; Kollann, C.; Englert, U. *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3355.
- [10] a) Braunschweig, H.; Dewhurst, R. D.; Gessner, V. H. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 3197.
b) Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 10282.
c) Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Angew. Chem.* **2017**, 129, 10416.
- [11] Braunschweig, H.; Dewhurst, R. D.; Schneider, A. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3924.
- [12] Braunschweig, H.; Dewhurst, R. D.; Hupp, F.; Nutz, M.; Radacki, K.; Tate, C.W.; Vargas, A.; Ye, Q. *Nature* **2015**, 522, 327.
- [13] Kinjo, R.; Donnadiou, B.; Celik, M. A.; Frenking, G.; Bertrand, G. *Science* **2011**, 333, 610.
- [14] a) Lavallo, V.; Canac, Y.; Prasang, C.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5705.
b) Lavallo, V.; Canac, Y.; Prasang, C.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5851.
c) Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 256.
- [15] a) Dahcheh, F.; Martin, D.; Stephan, D. W.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 13159.
b) Dahcheh, F.; Martin, D.; Stephan, D. W.; Bertrand, G. *Angew. Chem.* **2014**, 126, 13375.
- [16] a) Braunschweig, H.; Dewhurst, R. D.; Pentecost, L.; Radacki, K.; Vargas, A.; Ye, Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 436.
b) Braunschweig, H.; Dewhurst, R. D.; Pentecost, L.; Radacki, K.; Vargas, A.; Ye, Q. *Angew. Chem.* **2016**, 128, 447.
- [17] Braunschweig, H.; Krummenacher, I.; Legare, M. A.; Matler, A.; Radacki, K.; Ye, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 1802.
- [18] Kong, L.; Ganguly, R.; Li, Y.; Kinjo, R. *Chem. Sci.* **2015**, 6, 2893.
- [19] MacLeod, K. C.; Holland, P. L. *Nat. Chem.* **2013**, 5, 559.
- [20] Nishibayashi, Y. *Nitrogen Fixation*. Springer: New York, 2017.
- [21] Khoenkhon, N.; Bruin, B. D.; Reek, J. N. H.; Dzik, W. I. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 4, 567.
- [22] Yadav, S.; Saha, S.; Sen, S. S. *Chem. Cat. Chem.* **2016**, 8, 486.
- [23] Martin, D.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Chem. Sci.* **2011**, 2, 389.
- [24] Kinjo, R.; Donnadiou, B.; Celik, M. A.; Frenking, G.; Bertrand, G. *Science* **2011**, 333, 610.
- [25] Edel, K.; Krieg, M.; Grote, D.; Bettinger, H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 15151.