

学校编码: 10384
学 号: 18120051403031

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

某些硼化合物以及双过氧钒与有机配体相
互作用的多核核磁共振研究

Multinuclear NMR Study on Some Boron Complexes and
the Interactions between Diperoxovanadate and Organic
Ligands

张 峻

指导教师姓名: 陈 忠教授

专 业 名 称: 无线电物理

论文提交日期: 2010 年 1 月

论文答辩时间: 2010 年 5 月

学位授予日期: 2010 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2010 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（）课题（组）的研究成果，获得（）课题（组）经费或实验室的资助，在（）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

2010年5月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

2010 年 5 月 日

目 录

中文摘要	v
英文摘要	vii
第一章 绪论	1
1.1 硼和硼化合物	1
1.1.1 弱配位阴离子的研究	2
1.1.2 含有 $\text{CF}_3\text{-B}$ 化合物的合成	2
1.1.3 四(三氟甲基)硼酸盐的合成、应用及理论研究	3
1.1.4 硼羰基化合物的研究	4
1.1.5 氰基和异氰基三(三氟甲基)硼酸盐	7
1.2 钒和钒化合物	7
1.2.1 钒化合物的水溶液化学和生物效应	7
1.2.2 过氧钒化合物与小分子的相互作用	12
1.3 论文结构	19
参考文献	20
第二章 理论与方法	33
2.1 密度泛函理论	33
2.2 基组的选择	37
2.3 处理溶剂效应的理论模型	39
参考文献	41
第三章 三氟甲基硼化合物多核 NMR 化学位移的理论研究	45
3.1 计算方法	45
3.2 结果与讨论	47
3.3 本章小结	61
参考文献	62

第四章 双过氧钒配合物与吡啶类配体相互作用研究.....	69
4.1 双过氧钒配合物与异烟酸衍生物相互作用的 NMR 和理论研究.....	70
4.2 双过氧钒配合物与 4-取代吡啶相互作用的 NMR 和理论研究.....	78
4.3 双过氧钒配合物与皮考啉酰胺相互作用的谱学研究.....	87
4.4 本章小结.....	96
参考文献.....	96
第五章 双过氧钒化合物与甘氨酸-组氨酸配体相互作用的 NMR 和理论研究.....	105
5.1 实验部分.....	107
5.2 计算方法.....	109
5.3 结果与讨论.....	109
5.4 本章小结.....	119
参考文献.....	120
第六章 总结与展望.....	127
6.1 本文总结.....	127
6.2 展望.....	129
论文发表情况.....	131
致谢.....	133

CONTENTS

Abstract in Chinese	i
Abstract in English	ii
Chapter 1 Preface	1
1.1 Boron and boron compounds	1
1.1.1 Weakly coordinating anion.....	2
1.1.2 Synthetic methods for CF ₃ -B compounds.....	2
1.1.3 Tetrakis(trifluoromethyl)borates: syntheses and applications.....	3
1.1.4 Boron carbonyl compounds.....	4
1.1.5 Cyano- and isocyanotris(trifluoromethyl)borates.....	7
1.2 Vanadium and vanadium compounds	7
1.2.1 Aqueous chemistry of vanadate and its bioeffect.....	7
1.2.2 Interactions between peroxovanadates and small molecules.....	12
1.3 Structure of this dissertation	19
References	20
Chapter 2 Theories and methods	33
2.1 Density functional theory	33
2.2 The choice of basis set	37
2.3 Solvation model	39
References	41
Chapter 3 Theoretical study on some tris(trifluoromethyl)boron complexes	45
3.1 Theories and methods	45
3.2 Results and discussion	47
3.3 Conclusions	61
References	62
Chapter 4 Interactions between diperoxovanadate and	

pyridine-like ligands	69
4.1 Interactions between diperoxovanadate complex and isonicotinate-like ligands	70
4.2 Interactions between diperoxovanadate complex and 4-substituted pyridines	78
4.3 Interactions between diperoxovanadate complex and picolinamide	87
4.4 Conclusions	96
References	96
Chapter 5 NMR and theoretical study on the diperoxovanadate complex and Gly-His ligands	105
5.1 Experimental	107
5.2 Computational method	109
5.3 Results and discussion	109
5.4 Conclusions	119
References	120
Chapter 6 Summary and prospect	127
6.1 Summary	127
6.2 Prospect	129
Publications	131
Acknowledgements	133

作者姓名：张 峻

论文题目：某些硼化合物以及双过氧钒与有机配体相互作用的多核核磁共振研究

作者简介：张峻，男，1976年5月出生，2005年9月师从于厦门大学陈忠教授，于 年 月获博士学位。

中 文 摘 要

在理解，解释，并预测实验结果方面，理论计算在化学研究中起着重要的作用。实验和理论 NMR 数据之间的比较有助于作出正确的归属以及理解化学位移与分子结构的关系。近年来，Finze 和他的同事们报告了一系列新的三（三氟甲基）硼化合物的合成，结构，化学和谱学性质。这一系列化合物提供了丰富的 ^{11}B ， ^{13}C 和 ^{19}F 核磁共振信息。因此，值得进行深入的研究。本论文的主要工作之一可以归结如下：

一、利用密度泛函理论研究三(三氟甲基)硼化合物 ^{11}B ， ^{13}C 和 ^{19}F NMR 化学位移。应用 GIAO 方法在 B3LYP/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G* 和 B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/ 6-311+G(d,p)水平计算了一些三氟甲基硼化合物的 ^{11}B ， ^{13}C ，和 ^{19}F NMR 化学位移、化学屏蔽。计算中考虑了溶剂化效应，使用了 PCM 模型。 ^{11}B 和 $^{13}\text{C}(\text{F}_3)$ 计算值与实验值符合的很好。

二、我们还对这些硼化合物的结构进行了优化和比较。探讨了所计算的化学位移和几何结构之间的关系，并给出了 $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ 分子的9个不等价氟原子只有一个单一共振峰的原因。9个不等价的氟原子只观测到一个共振峰归因于 CF_3 基团绕B-C键快速旋转。

三、最后，我们对溶剂化效应对化学位移的影响进行了讨论。PCM对计算结果产生了很小的影响。对于 $^{13}\text{C}(\text{X}, \text{X} = \text{O}, \text{N})$ ，B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p)计算结果的平均绝对偏差比B3LYP/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G*略小。对于 ^{19}F ，当不考虑溶剂化效应时，B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p)结果的平均绝对偏差比

B3LYP/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G*略大。当计算中应用了 PCM 模型时,出现了相反的趋势。所计算的(CF₃)₃BCO 的 ¹⁹F 和 ¹¹B 化学屏蔽很大程度上依赖于所优化的结构,结构参数对 ¹³C 化学屏蔽的影响很小。

在过去的 30 年里,双过氧钒配合物的合成及其与小分子相互作用一直是化学和生物研究的热点之一。本论文的另一项主要工作是:在模拟生理条件下,利用多核 (¹H、¹³C、¹⁴N 和 ⁵¹V)、二维 (DOSY、HMQC) 和变温 NMR 等谱学手段,结合理论计算,系统研究了过氧钒与有机配体相互作用前后体系中各物种的溶液结构,对一些实验现象进行了解释,探讨了相互作用的模式和规律。主要结果总结如下:

一、利用多种 NMR 谱学方法结合理论计算,系统研究了双过氧钒配合物和吡啶类配体的相互作用,探讨了溶剂化、取代基、中心金属钒上的配体等因素对相互作用的影响,建立了一套适合研究过氧钒化合物与有机小分子相互作用的谱学方法,特别是利用核磁共振中扩散排序 (DOSY) 技术,实现了混合物中各组分在样品管中的“虚”分离。

二、利用多种 NMR 谱学方法结合理论计算,通过比较体系在溶液和气相中行为的异同,对气相中物种 [OV(O₂)₂L]⁻ (L 为甘氨酸-组氨酸) 可能的结构给予了解释。

三、在相互作用体系 NH₄VO₃/H₂O₂/Picolinamide 中合成了一种新的双过氧钒化合物。经 NMR 和 X-ray 衍射等谱学方法或分析手段确定其组成 {NH₄{OV(O₂)₂[Picolinamide]}.H₂O} 和结构。

关键词: 三(三氟甲基)硼化合物; 密度泛函; 化学位移; 双过氧钒化合物; 有机配体; 相互作用; 核磁共振

Multinuclear NMR Study on Some Boron Complexes and the Interactions between Diperoxovanadate and Organic Ligands

Zhang Jun

ABSTRACT

Information for the determination of individual molecular structures and even for the deduction of some chemical properties can in principle be extracted from related NMR experimental data. Tris(trifluoromethyl)boron complexes have unusual properties and may find applications in many fields of chemistry, biology, and physics. Therefore, deeper investigation is worthwhile. The main conclusions are summarized as follows:

1. To gain insight into their NMR properties, the isotropic ^{11}B , ^{13}C and ^{19}F NMR chemical shifts of a series of tris(trifluoromethyl)boron complexes were systematically studied using the gauge-included atomic orbitals (GIAO) method at the level of B3LYP/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G* and B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p). Solvent effects were taken into account by polarizable continuum models (PCM). The calculated results are in good agreement with the experimental values.

2. The reason that the structurally inequivalent fluorine atoms in a specific species give a same chemical shift in experimental measurements is the fast rotation of CF_3 group around B-C(F_3) bond due to the low energy barrier. The calculated ^{11}B , $^{13}\text{C}(\text{F}_3)$, and ^{19}F chemical shifts are in good agreement with the experimental measurements, while the deviations of calculated $^{13}\text{C}(\text{X}, \text{X} = \text{O}, \text{N})$ chemical shifts are slightly large.

3. For the latter, the average absolute deviations of the results from B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p) are smaller than those from B3LYP/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G* and the inclusion of PCM reduces the deviation

values. The calculated ^{19}F and ^{11}B chemical shieldings of $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ are greatly dependent on the optimized structures, while the influence of structural parameters on the calculated ^{13}C chemical shieldings is minor.

In the past three decades, the interactions between peroxovanadates and organic ligands have attracted great interest in both chemistry and biology. In this work, multinuclear NMR (^1H , ^{13}C , ^{14}N and ^{51}V), multidimensional (DOSY, HMQC) and variable temperature NMR, together with theoretical calculations were utilized to study the above interaction systems. Through the combination of these methods, structures of all species in interaction systems were obtained and a better understanding of the experimental phenomena was achieved. The main conclusions are summarized as follows:

1. NMR and theoretical study were used to study the interactions between diperoxovanadates and small organic molecules such as pyridine-like ligands. A spectroscopic method was established to explore this type of interactions. It is worth mentioning that DOSY can be used to analyze the chemical structures and components of mixtures without chemical separation. This makes it important for the investigation of complicated mixtures avoiding time-consuming separation and purification that may destroy the inspected system.

2. Theoretical calculations were also performed to explore the different behaviors of the species in the interaction systems between bpV(oxa) and Gly-His in gas phase. The DFT calculations show that the polydentate ligand binds to the oxygen atoms of bpV via hydrogen binding in gas phase.

3. A new diperoxovanadate crystal $\text{NH}_4\{\text{OV}(\text{O}_2)_2[\text{Picolinamide}]\}\cdot\text{H}_2\text{O}$ was synthesized. The crystal was obtained from the interaction system, $\text{NH}_4\text{VO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Picolinamide}$, in aqueous solution under the physiological conditions, and the complex was characterized by solution NMR, and X-ray crystal diffraction.

Key words: tris(trifluoromethyl)boron complexes; DFT; NMR; chemical shifts; diperoxovanadates; organic ligands; interactions;

第一章 绪论

1.1 硼和硼化合物

在化学元素周期表中，硼位于[周期系第Ⅲ族（类）主族元素]。符号B。原子序数 5，原子量 10.81。基态电子构型 $1S^2 2S^2 2P^1$ 。化合价为 3。相对于第Ⅲ族的元素来说，它在性质上与碳和硅有更多的相似之处。硼化合物的历史可以追溯到 6000 年前^[1,2]，古巴比伦，中国，阿拉伯的文献中都有使用硼化合物的记载。天然产的硼砂($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)，在我国古代就已作为药物，叫做蓬砂或盆砂，可能是从西藏传到印度，再从印度传到欧洲去的。在自然界中没有游离态的硼，硼主要以各种硼酸盐(如硼砂 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 、方硼石 $2Mg_3B_8O_{15} \cdot MgCl_2$ 、白硼钙石 $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$ 和镁钙石 $Mg_2B_2O_5$)的形式存在。直到 1808 年，硼才被英国科学家Humphry Davy爵士 (1778-1829) , Joseph-Louis Gay-Lussac (1778-1850) 和法国科学家Louis Jaques Thenard (1777-1857)各自制备出来(用钾还原硼酸)。它的命名boron来源于阿拉伯语 "buraq"和波斯语 "burah"^[2]。

在自然界中有两种稳定同位素 $^{10}_5B$ 、 $^{11}_5B$ ，另有四种放射性同位素。有多种同素异形体：无定形硼是棕色粉末，比重 2.35；晶体硼是有金属光泽的黑色晶体，比重 2.31。晶体硼的硬度与金刚石相近。熔点约 2, 300℃，沸点约 2, 550℃(升华)。熔化热约 2.22×10^4 焦/摩，气化热约 5.08×10^5 焦/摩。原子半径 9.8×10^{-11} 米，离子半径 2.0×10^{-11} 米(+3 价)。电阻率 1.7×10^6 欧·厘米(25℃)。在酸性溶液中的标准电极电位-0.73 伏。室温时为弱导电体，高温时则为良导电体。不溶于水、乙醇和乙醚。与盐酸和氢氟酸溶液无作用。细粉末可溶于热的硝酸和硫酸中，也可溶于大多熔融的金属中，如铜、铁、镁、钙、铝等。室温时稳定，高温时与许多非金属如氢、氧、氮、卤素、碳、硅等形成化合物，也可与许多金属形成硬的高熔点稳定金属硼化物。与熔融的过氧

化钠或碳酸钠-硝酸钾混合物激烈作用。

硼及其硼化物在现代材料生产和制备中有着极为重要的地位和意义^[1]，其产品也广泛应用到国民经济的各部门。硼及其化合物大多耐高温、耐磨，具有错综复杂的结构，已成为阻燃材料、耐磨材料、绝缘材料、结构材料的重要成分之一，硼的许多化合物因其独特的物理化学性质，在化工、医药、轻工、纺织、冶金、建材、国防军工、农业等部门广泛使用，其新的应用领域还有待人们去开发，随着科学的进步，硼及其化合物在各个领域将有着越来越多的用途。

1.1.1 弱配位阴离子的研究

弱配位阴离子在电化学，合成，催化，和光化学过程以及高活性离子的稳定方面具有关键作用^[3-7]。随着对于化学，热学和电化学稳定性日益增加的需要，已经开发出可以根据特殊需求调整它们的性质的新型弱配位阴离子。自 90 年代初以来，已经开发出一大批新型弱配位阴离子体系，并对其进行全氟烷基或芳基取代^[6,7]。氟化四芳基硼酸就是这一类得到充分开发和深入研究的弱配位阴离子，它们适合于高活性阳离子如 $\text{Cp}^R_2\text{ZrMe}^{+[6]}$ 或 $\text{R}_3\text{Si}^{+[8]}$ 的稳定。然而，这些阴离子的一个关键的弱点是他们的对芳基上的 *ipso*-C 原子亲电攻击的敏感。避免这个问题一种可能方法是用全氟烷基基团替换全氟芳基配体，也就是合成四羟甲(全氟烷基)硼酸盐。

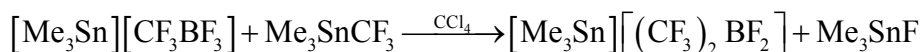
该类化合物中的最简单的一种，是四(三氟甲基)硼酸盐阴离子 $\text{B}(\text{CF}_3)_4^-$ 。Pawelke 等人在 1995^[9]，2000 年^[10] 总结了许多含有单，双，三 CF_3 集团的三氟甲基硼烷化合物。但是所有这些 $\text{B}-\text{CF}_3$ 化合物的合成都是通过 CF_3 转移反应，这不适合 $\text{B}(\text{CF}_3)_4^-$ 阴离子的制备，因为没有合适的起点化合物可用于直接氟化，所以必须发展新的合成方法。

Bernhardt 等人^[11,12]通过对四氰基硼酸盐阴离子氟化首先得到 $\text{B}(\text{CF}_3)_4^-$ 阴离子。在后续的研究中，他们改进了 $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ 和 $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ ^[13,14] 的合成方法， $\text{B}(\text{CF}_3)_4^-$ 离子可用来稳定一系列活性阳离子。Schmidt 等人的研究表明：该类 Li 盐对锂离子电池来说是非常好的引导盐^[15]，同时 Welz-Biermann 等人开展了 $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ 离子在离子液体领域的应用研究^[16]。

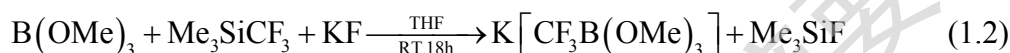
1.1.2 含有 CF_3-B 化合物的合成

1996 年，Pawelke 等人首次合成含有 CF_3-B 基团的化合物，所用的方法是

用 Me_3SnCF_3 把 CF_3 转移到 BF_3 上。该方法产生了含有硼酸阴离子 $[\text{CF}_3\text{BF}_3]^-$ 和 $[(\text{CF})_2\text{BF}_2]^-$ 的混合物，它们的相对比例可以通过改变反应条件(方程 1.1)来调整。反应式如下。

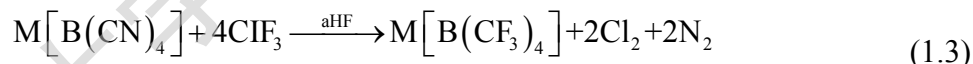


2003年, Molander等人^[17]发现使用(三氟甲基)三甲基硅烷可以把 CF_3 基团添加到三甲氧基硼酸上(方程 1.2)。



Finze等人认为由于中间产物 $(\text{CF}_3)_2\text{BR}$ 中的B原子的酸性过高，所以通过三氟甲基的转移来合成带有两个以上 CF_3 基团的硼衍生物的可能性不大^[18]。通过把 CF_3 基团转移到氨基硼烷 R_2NBHal_2 ($\text{R}=\text{alkyl}$; $\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}$)来合成三甲基配体硼衍生物是可能的^[9,10]。该类硼烷由于含有N取代基减少了B的酸性。

另一种转移 CF_3 的方法是把与硼键合的配体转换成三氟甲基基团。这种合成方法的一个理想选择是具有热和化学稳定性的四氰硼酸盐阴离子 $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ ^[11]。该物质很容易在 300°C 从 $\text{K}[\text{BF}_4]/\text{KCN}/\text{LiCl}$ 的混合物中形成^[14,16]。在无水氟化氢中的 $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ 阴离子与 ClF 或 ClF_3 反应产生 $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ 阴离子产率约为60%，纯度为95%(方程 1.3)^[12,15]。



1.1.3 四(三氟甲基)硼酸盐的合成, 应用及理论研究

Bernhardt等人^[18]对 $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ 阴离子盐谱学和结构的特点, 热性能和电化学性质进行了研究。他们通过理论计算得到了一个 $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ 固态阴离子模型。空间填充模型中B原子和C原子空间屏蔽是显而易见的, 他们认为这是该阴离子的稳定的一个主要原因。 $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ 离子高化学和电化学稳定性以及该类硼酸盐高度的热稳定性可在许多不同领域的应用, 特别是作为弱配位阴离子^[3-5,7]。例如: 0.96摩 $\text{Li}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ 溶解在碳酸乙烯酯, 碳酸二乙酯, 碳酸二甲酯的混合物中, 电导率为 10.1mS cm^{-1} , 在可比条件下, $\text{Li}[\text{PF}_6]$ 的电导率只有 9.6mS cm^{-1} ^[15]。因此, $\text{Li}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ 有望作为锂离子电池中的导体盐。一

系列的离子液体，已经被制备出来，目前正在做各种应用测试^[16]。此外，以 $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ 为平衡阴离子的阳离子性染料已经被合成^[19]。

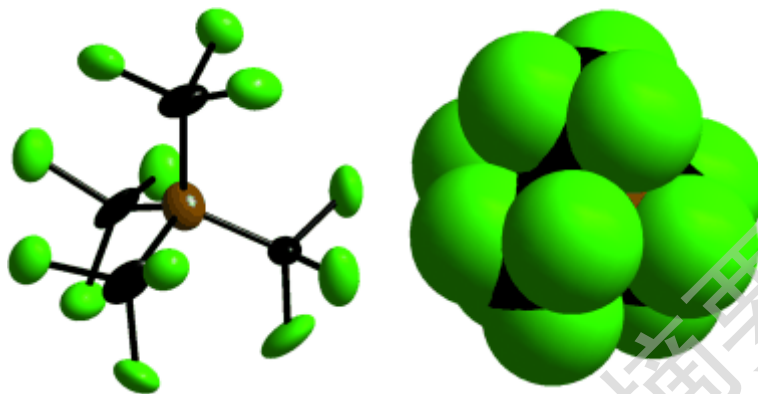


图 1.1 通过理论计算得到的 $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ 固态阴离子模型^[18]

1.1.4 硼羰基化合物的研究

羰基与过渡金属成 $\sigma - \pi$ 配键的协同效应同样适用于第III主族的元素，形成羰基化合物^[20]。其中羰基硼化合物引起了人们的关注。自从 1937 年Burg等^[21]合成了第一个羰基硼化合物 H_3BCO 以来，人们对该羰基硼化合物进行了实验和理论研究方面的详细研究^[22-25]，其中 1965 年，Satish等对 H_3BCO 的制备方法进行了改进，在更低的压强和温度条件下快速合成 H_3BCO ，并提高了产量。1969 年，Mappes等^[23]制备出高纯度单羰基硼 H_3BCO （纯度由原来的 60% 提高到 84%）。1973 年，Shigeki等^[24]对 H_3BCO 进行了分子轨道计算，详细研究了 H_3BCO 的电子结构。1978 年，Redmon等^[25]运用多体微扰理论计算了它的精确键合能。

2002 年，Terheiden和Finze等人在研究中发现 $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ 阴离子与浓硫酸反应，可以得到以前未知的羰基(三氟甲基)硼烷 $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ ^[26,27]。它是除了最简单的羰基硼烷 H_3BCO 以外唯一足够稳定的单核羰基硼烷。除此之外，一些其他的含有 B-B 键的 B-CO 化合物也已为人所知^[27-30]。

羰基(三氟甲基)硼烷 $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ 的合成成为其它包含不稳定、无法游离的路易斯酸 $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ 的硼烷和硼酸盐提供了合成结构单元。其中一个有趣的例子为新的化合物 $[(\text{CF}_3)_3\text{BCP}]^-$ 和 $[(\text{CF}_3)_3\text{BCAs}]^-$ ^[31]。此外，Bernhardt和Finze等人发

现加入无水氟化氢后, $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ 形成了包含弱配位阴离子 $[(\text{CF}_3)_3\text{BF}]^-$ 的共轭布朗斯特刘易斯超强酸^[32,33]。

表 1.1 列出了一些羰基硼烷衍生物的性质, $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ 的CO拉伸波数达到 2269 cm^{-1} , 是迄今已知的羰基硼烷(表 1.1.1)中最高的^[27]。这反映了游离硼烷 $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ 的强烈的路易斯酸性。从表 1.1 可以看出三个羰基硼烷衍生物 H_3BCO ^[21,27], $(\text{BF}_2)_3\text{BCO}$ ^[30], $(\text{BCl}_2)_3\text{BCO}$ ^[30]的热稳定性与 $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ 相似。所调查的所有其他B-CO化合物, 到现在为止(除硼簇CO配合物外), 只是弱范德瓦耳斯加合物^[27]。

表 1.1: 一些羰基硼烷衍生物的性质

compound	T_{decomp} $^{\circ}\text{C}$	Ref	$D(\text{B-C})$ $[\text{kJmol}^{-1}]$	Ref	$r(\text{B-C})$ $^{\circ}\text{A}$	Ref	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ cm^{-1}	Ref
F_3BCO	-200	[18]	7.6	[34]	2.89	[35]	2151	[36]
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BCO}$	-100	[27]	38	[37]	1.61	[37]	2230	[27]
$(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$	0	[27]	112	[27]	1.62	[27]	2269	[27]
H_3BCO	10	[27]	90		1.53	[38]	2165	[39]
$(\text{BF}_2)_3\text{BCO}$	20	[30]			1.52	[30]	2162	[28]
$(\text{BCl}_2)_3\text{BCO}$	20	[30]			1.54	[30]	2176	[30]
$1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{CO})_2$	200	[29]					2147	[29]
$1,12\text{-B}_{12}\text{H}_{10}(\text{CO})_2$	100	[29]			1.54	[40]	2210	[29]

羰基(三氟甲基)硼烷对带有一个或多个 $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ 基团硼烷离子和硼酸盐的合成来说是一个理想的起始材料。它作为一种试剂具有特别吸引力, 这是由于可能制备出含有通过碳原子键合到硼原子上的第四个配体的 $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ 衍生物。到目前为止还没有合成该类化合物的合适的方法。要寻找合适的原料, 对反应条件进行优化, 才能通过和 $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{N}$ 进行配体交换反应合成 $(\text{CF}_3)_3\text{BX}$ 类型物种。

图 1.2 a 给出了至今为止已研究的与亲核试剂的加成反应的概述。图表 1.2 b 给出了配体交换反应的概述。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库