

科技动态

[本篇访问: 6025]

最近更新

燕红课题组在碳硼烷B-H键功能化方面的研究取得重要进展

发布时间: [2019-09-16] 作者: [化学化工学院] 来源: [科学技术处] 字体大小: [小 中 大]

碳硼烷因其独特的立体结构、三维芳香性、优异的热、化学和代谢稳定性，在能源、催化、材料等领域有着广泛的应用。闭式碳硼烷（ $C_2B_{10}H_{12}$ ）惰性B-H键的选择性活化及功能化已被研究，但仍然缺乏一种高效、便捷的巢式碳硼烷（ $C_2B_9H_{12}^-$ ）B-H键的官能团化方法。

燕红课题组近期在巢式碳硼烷（ $C_2B_9H_{12}^-$ ）惰性B-H键的功能化研究中取得了重要进展，首次实现了室温下高效的、无金属的B-H键活化并构筑硼氮键的反应，得到了一系列芳香杂环修饰的巢式碳硼烷化合物。研究论文以 Metal-Free Oxidative B-N Coupling of nido-Carborane with N-Heterocycles 为题，最近发表在《德国应用化学》（Angew. Chem. Int. Ed. 2109,58, 11866-11892）。

与闭式碳硼烷表现的拉电子性相反，负一价巢式碳硼烷阴离子表现出一定的给电子性，其中敞开的 C_2B_3 平面上10号位硼原子的给电子性最为明显。目前7, 8-二碳-巢式碳硼烷B-H键的修饰方法可以归纳为亲电取代反应、氧化取代反应以及亲电诱导的亲核取代反应三种类型，但上述方法存在着如修饰基团受限、易生成金属碳硼烷副产物等缺陷。燕红课题组利用有机氧化剂（2, 3-二氯-5, 6-二氧对苯醌（DDQ）），成功实现了7, 8-二碳-巢式碳硼烷9位B-H键的功能化，以高收率得到了一系列分子内或分子间硼氮氧化偶联产物。该方法具有无需金属、底物适用范围广、官能团兼容性好、反应速率快、原子经济性高等优点。

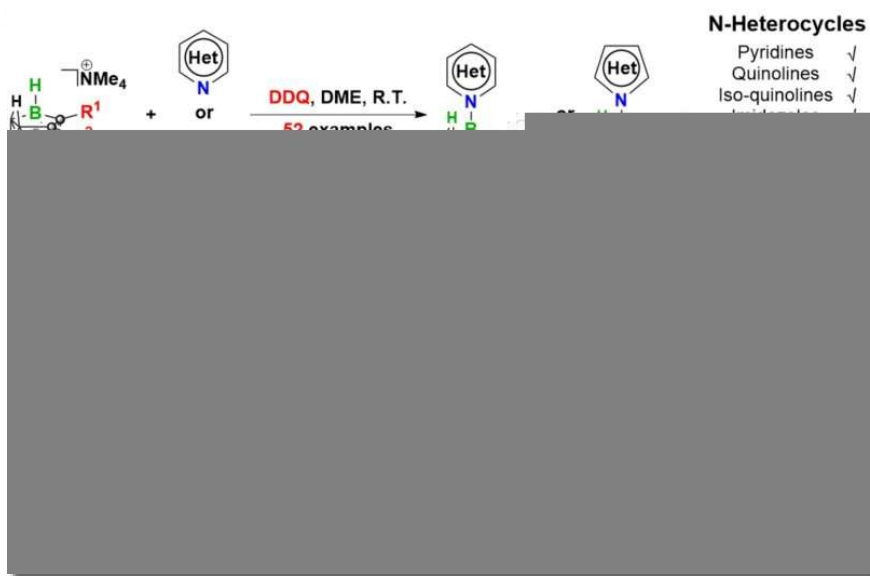


图1. DDQ促进的硼氮氧化偶联反应

- 2019年“瑞华博爱之夜”晚会在我校举行
- 习近平：推动形成优势互补高质量发展的区域经济...
- 我校举行“感恩与责任”2019年度奖助学金颁奖典礼...
- 南大“熔炉工程”建设推进会 | 胡金波：烧旺熔炉...
- 《岛屿战争论》学术价值研讨会在南京大学举行
- 南大推进“熔炉工程” 德智体美劳“五育并举”
- 烧旺熔炉之火，锻造时代新人——我校召开“熔炉...
- 各界人士代表公祭仪式现场撞响和平大钟——钟声...
- 我校98岁校友分享人生故事
- [历史学院]举办2019年国家公祭日活动

一周十大

- 利兹大学校长率团来访 携手搭建中英... [访问: 2159]
- 教育部副部长钟登华来我校调研 [访问: 2105]
- 烧旺熔炉之火，锻造时代新人 ——我... [访问: 2029]
- 勿忘历史 珍爱和平 我校举行国家公... [访问: 1990]
- 我校召开巡察工作领导小组第四次会... [访问: 1871]
- 2019“南京大学学生年度人物”入围... [访问: 1848]
- 勿忘历史 珍爱和平 我校举行国家公... [访问: 1776]
- 我校召开人事服务平台和网上办事大... [访问: 1764]
- 医学院刘新峰教授团队在脑卒中临床... [访问: 1679]
- 我校发起建立卓越外语人才培养联盟 [访问: 1598]

通过同位素标记实验，观测到 C_2B_3 开口平面上消失的桥氢信号重新出现在硼氮偶联产物中，表明此反应可能经历了一个与文献报道不同的反应过程。通过DFT理论计算，我们推测该硼氮氧化偶联反应的具体过程如下：巢式碳硼烷阴离子首先与一分子DDQ发生单电子转移（SET）反应，生成带一个电子的巢式碳硼烷中间体I。接着中间体I再与另一分子DDQ发生氢转移（HAT）反应，电正性的桥氢与DDQ生成[HDDQ] $^-$ 的同时，中间体生成电中性的中间体II。伴随氮原子对中间体II的亲核进攻，9位硼原子上的氢原子迁移至剩余的两个硼原子中间形成新的桥氢。通过实验和理论计算我们还证明了当巢式碳硼烷碳位点含不等价取代基时，氮原子会选择性亲核进攻位阻较小的硼原子。在探索硼氮偶联产物性质的过程中，我们发现分子内产物的电子可以通过硼氮键在 σ 芳香性的巢式碳硼烷和 π 芳香性的喹啉环间传递，以及分子间产物2n和3i分别具有聚集诱导发光（AIE）和正溶剂化显色性质。此外，利用该方法可以以优良的收率一步得到巢式碳硼烷修饰的含芳香氮杂环的药物分子，这为设计新型的含硼药物分子及材料分子提供了方法和思路。

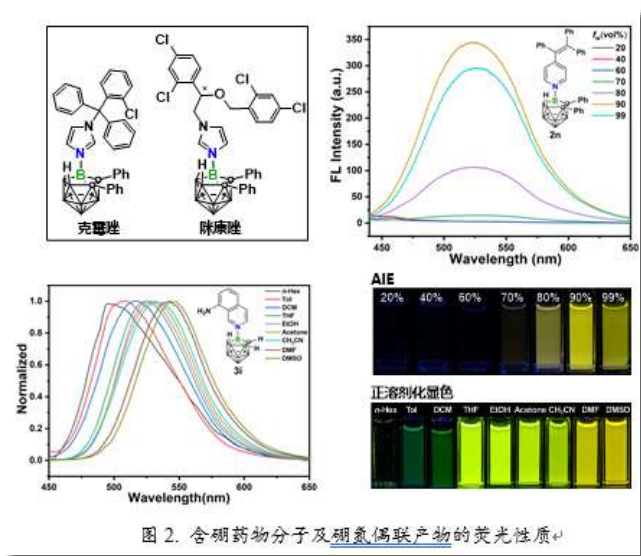


图 2. 含硼药物分子及硼氮偶联产物的荧光性质

以上研究实验工作由化院博士生杨钟鸣及硕士生赵薇佳完成，理论工作由化院梁勇课题组博士生刘伟完成，该项研究得到了国家自然科学基金委、科技部、南京大学高性能计算中心的资助。

（化学化工学院 科学技术处）



分享到

0