光氧化还原促进的新型自由基硼化反应合成有机硼化合物

许荷欢 江智勇*

(河南师范大学化学化工学院 河南新乡 453007)

Photoredox-Catalysed New Radical Borylation Pathways for Organoboron Synthesis

Xu, Hehuan Jiang, Zhiyong*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang, Henan 453007)

有机硼化合物被广泛应用于化学合成、材料科学和药物化学等领域^[1]。虽然目前已经存在大量的硼试剂和合成方法来合成有机硼化合物^[2]，但是，探索新的反应机理、发展广泛实用的硼化方法、获得多官能团化的有机硼化合物仍然是合成化学的主要目标。

近年来，硼自由基参与的硼化反应研究受到了广泛关注^[3]，特别是氮杂环卡宾-硼自由基(NHC-BH₂•)作为一种具有特殊活性的反应物种参与各种重要的合成和催化反应。Curran^[4]、Taniguchi^[5]、Walton^[6]和 Wang^[7]等课题组发展了一系列关于烯烃和炔烃的自由基硼化反应，用于合成多种有机硼化合物(Scheme 1, a)。在这些

转化过程中，NHC-BH₂•表现出传统离子反应和过渡金属催化反应没有化学反应特性。但是这些方法仍然具有一定的局限性：一方面，NHC-BH₂•反应体系仅限于特定结构的烯烃和炔烃；另一方面，NHC-BH₂•的产生主要依赖偶氮类或过氧类等自由基引发剂的热裂解攫氢，且该过程一般伴随着较高的引发温度。为了进一步探究氮杂卡宾-硼自由基的合成应用，迫切需要发展新的氮杂卡宾-硼自由基产生方式及反应类型。

随着光致氧化还原催化在单电子转移化学中的应用，Zhu 和 Xie^[8]及 Wu^[9]等利用光催化剂和硫醇协同催化，将 NHC-BH₃ 转化为 NHC-BH₂•，实现了亚胺的反式硼氢

图式 1 NHC-BH₂•合成有机硼化合物的反应

Scheme 1 Reactions of NHC-boryl radicals for the synthesis of organoboron molecules

* Corresponding author. E-mail: jiangzhiyong@htu.edu.cn. Published online September 2, 2020.

化和多氟代芳烃、偕二氟烯烃及三氟甲基取代的端位烯烃的去氟硼化反应。但是此类方法仍然是通过攫氢的方式产生氮杂卡宾-硼自由基。因此,发展硼自由基新的产生方式及设计新的硼化反应路径具有重要的意义。

汪义丰课题组^[10]一直致力于发展新型的自由基硼化方法来制备有机硼化合物。通过对NHC-BH₃氧化电势的研究,利用可见光氧化策略从NHC-BH₃直接产生NHC-BH₂•,通过选择性的自由基偶联和自由基加成实现三氟甲基取代的 α,β -不饱和羧基化合物的去氟硼化和芳基烯烃的芳硼化反应(Scheme 1, b)。

该反应条件温和,不需要加入任何自由基引发剂和氢原子转移试剂;底物范围广,官能团兼容性强;化学

和区域选择性好,还可以实现生物活性分子和天然产物的硼化;反应可以放大到克级,得到的有机硼化合物可以进行多种衍生化,合成多种有用的化合物。

基于以上实验结果,作者提出了可能的反应机理。首先,激发态的光催化剂(Ir^{III})与**2a**或者**4a**发生氧化淬灭生成Ir^{IV}和自由基阴离子(III或者V),接着,Ir^{IV}氧化NHC-BH₃,快速脱质子生成NHC-BH₂•(II),最后,NHC-BH₂•进行选择性的自由基反应得到相应的产物**3a**和**6a**(Scheme 2)。

在该工作发表的同一时期,Yang^[11]和Curran^[12]等也报道了类似的可见光促进的氧化产生NHC-BH₂•的工作。

图式2 反应机理
Scheme 2 Proposed mechanisms

References

- [1] Hall, D. G. *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis Medicine and Materials*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [2] Collins, B. S. L.; Wilson, C. M.; Myers, E. L.; Aggarwal, V. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 11700.
- [3] (a) Jin, J.-K.; Xia, H.-M.; Zhang, F.-L.; Wang, Y.-F. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, 40, 2185 (in Chinese).
(b) Taniguchi, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 2019, 6308.
(c) Xu, A.-Q.; Zhang, F.-L.; Ye, T.; Yu, Z.-X.; Wang, Y.-F. *CCS Chem.* **2019**, 1, 504.
- [4] Dai, W.; Geib, S. J.; Curran, D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 12355.
- [5] Shimoi, M.; Maeda, K.; Geib, S. J.; Curran, D. P.; Taniguchi, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 6357.
- [6] Dai, W.; McFadden, T. R.; Curran, D. P.; Früchtl, H. A.; Walton, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 15868.
- [7] Ren, S.-C.; Zhang, F.-L.; Qi, J.; Huang, Y.-S.; Xu, A.-Q.; Yan, H.-Y.; Wang, Y.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 6050.
- [8] Zhou, N.; Yuan, X.-A.; Zhao, Y.; Xie, J.; Zhu, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 3990.
- [9] Xu, W.; Jiang, H.; Leng, J.; Ong, H.-W.; Wu, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 4009.
- [10] Qi, J.; Zhang, F.-L.; Jin, J.-K.; Zhao, Q.; Li, B.; Liu, L.-X.; Wang, Y.-F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 12876.
- [11] Xia, P. J.; Song, D.; Ye, Z. P.; Hu, Y. Z.; Xiao, J. A.; Xiang, H. Y.; Chen, X. Q.; Yang, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 6706.
- [12] Dai, W.; Geib, S. J.; Curran, D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 6261.

(Zhao, C.)