

钴催化末端炔烃符合马氏规则的硼氢化反应

袁 丹 姚英明*

(苏州大学材料与化学化工学部 江苏苏州 215123)

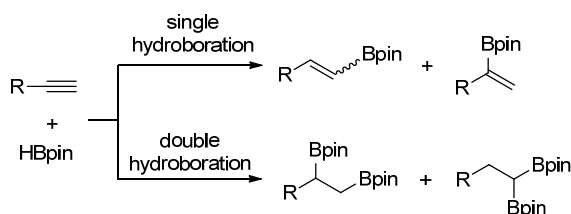
Cobalt-Catalyzed Markovnikov-Type Selective Hydroboration of Terminal Alkynes

Yuan, Dan Yao, Yingming*

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215123)

不饱和化合物的硼氢化反应, 即烯烃、炔烃、醛、酮等与硼烷的加成反应, 是一个具有 100% 原子经济性的反应, 可用于制备一系列含硼的化合物, 这些含硼试剂在合成化学中具有重要的应用, 比如用于 Suzuki-Miyaura 偶联反应、Petasis 反应等, 可以方便地构建药物化学、材料化学等领域的一些重要化合物. 因此, 该反应近年来得到了越来越多的关注^[1].

硼氢化反应存在化学选择性和区域选择性的问题. 以炔烃和硼烷的反应为例(Scheme 1), 它可以发生一次加成反应, 转化为烯基硼酸酯; 也可以发生两次加成反应生成烷基二硼酸酯. 同时, 该加成反应既可以得到符合马氏规则的产物, 也可以得到反马氏规则的产物.

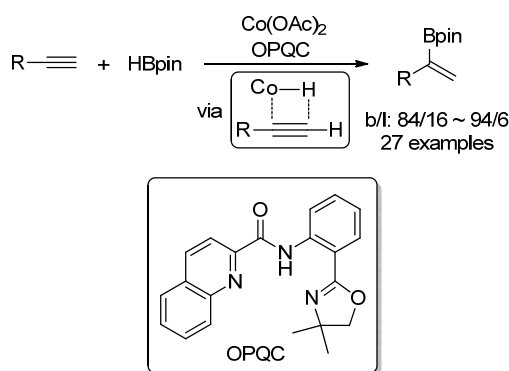


图式 1 炔烃和片哪醇硼烷的硼氢化反应
Scheme 1 Hydroboration of alkynes with Hbpin

炔烃和硼烷的选择性一次加成反应是制备烯基硼酸酯的重要方法, 反应一般主要得到反马氏规则的加成产物^[2], 而得到马氏规则加成产物的报道则很少^[3]. 已有的报道主要集中在利用铜、钯等配合物催化该反应, 反应中间体为含有金属-硼键的化合物. 但这类反应体系存在一定的局限性, 比如所用的含硼化合物一般为双硼试剂, 往往会产生当量的废弃物等^[3]. 利用金属氢化

物催化炔烃与单硼烷的硼氢化反应仍然面临很大的挑战.

最近, 浙江大学化学系陆展团队开发了金属钴催化末端炔烃与单硼烷的硼氢化反应, 得到符合马氏规则的产物^[4]. 他们利用噁唑环修饰 2-喹啉羧酰胺骨架, 得到配体 *N*-(噁唑基苯基)喹啉-2-羧酰胺(OPQC), OPQC 与 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 一起可高选择性地催化末端炔烃的硼氢化反应, 得到 α -烯基硼酸酯(Scheme 2). 该方法的化学选择性和区域选择性都很高, 且对官能团有很好的兼容性, 可以实现带有炔基的(保护的)醇、醚、硫醚、卤代烃、腈、酯等 27 种化合物向烯基硼酸酯的转化.

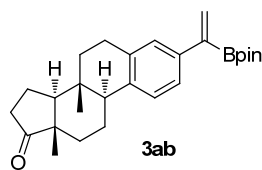


图式 2 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 和 OPQC 催化的炔烃和频哪醇硼烷的硼氢化反应

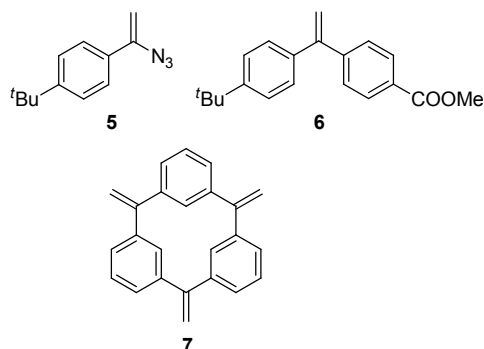
Scheme 2 Hydroboration of alkynes with HBpin catalyzed by $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{OPQC}$

值得注意的是, 一些具有生物活性且带有末端炔基的底物也可以转化为相应的烯基硼酸酯(3ab), 为这些复杂化合物的后修饰提供了方便有效的方法.

* Corresponding author. E-mail: yaoyim@suda.edu.cn. Published online February 19, 2021.



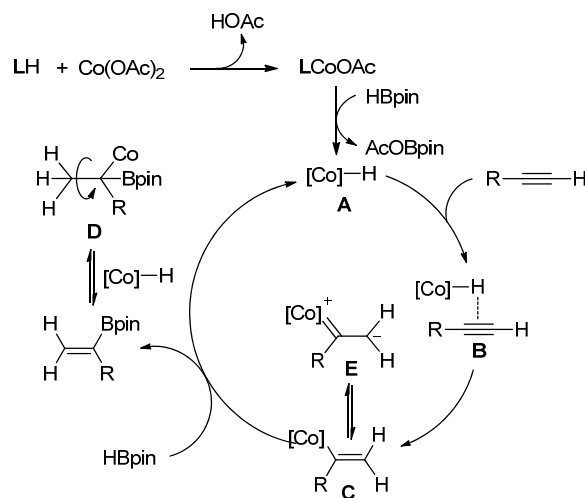
利用这种方法, 作者进行了克级产物的合成, 并且实现了其后续的转化, 比如将烯基硼酸酯转化为烯基叠氮(5)、二芳基烯烃(6)、环状三聚体(7)等.



机理研究表明, 反应的活性中间体可能是配体 OPQC 稳定的钴氢化物 **A** (Scheme 3). 其催化循环过程为炔烃与 **A** 中的钴配位, 随后发生末端炔烃插入 Co—H 键, 生成 α 烯基钴化合物 **C**. **C** 与 HBpin 发生 σ -键复分解反应生成烯基硼酸酯, 并再生钴氢化物 **A**. 进一步氘代实验证明, 生成的烯基硼酸酯可以插入 **A** 中的 Co—H 键, 生成化合物 **D**, **D** 和目标产物相互转化.

该方法利用简单易得的催化体系, 实现了末端炔烃和单硼烷的选择性加成反应, 得到符合马氏规则的硼氢化产物, 为 α -烯基硼酸酯的合成提供了简便且高效的方

法.



图式 3 可能的反应机理
Scheme 3 Proposed mechanism

References

- [1] Wang, X.; Wang, Y.; Huang, W.; Xia, C.; Wu, L. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 1.
- [2] Selected reports: (a) Wang, Y.; Guan, R.; Sivaguru, R.; Cong, X.; Bi, X. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 4035.
(b) Zhang, G.; Li, S.; Wu, J.; Zeng, H.; Mo, Z.; Davis, K.; Zheng, S. *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 3228.
(c) Gorgas, N.; Alves, L. G.; Stöger, B.; Martins, A. M.; Veirois, L. F.; Kirchner, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8130.
- [3] (a) Jang, H.; Zhugralin, A. R.; Lee, Y.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7859.
(b) Yoshida, H.; Takemoto, Y.; Takaki, K. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8299.
(c) Ojha, D. P.; Prabhu, K. R. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 432.
- [4] Chen, J.; Shen, X.; Lu, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 690.

(Cheng, F.)