钯催化卡宾迁移插入合成烯基硼酸酯

王自坤 王亚 毕锡和*

(东北师范大学化学学院 长春 130024)

Synthesis of Alkenylboronates via Pd-Catalyzed Carbene Migration Insertion

Wang, Zikun Wang, Ya Bi, Xihe*

(Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

烯基硼酸酯是一种重要的有机合成子, 广泛应用于制备高附加值烯基化合物^[1]和多官能化烷基硼酸酯^[2]. 因此, 发展烯基硼酸酯的新合成方法学一直备受化学家关注. 烯基卤化物及其类似物的交叉偶联^[3]或锂卤交换-硼化反应是制备烯基硼酸酯的一种常见方法. 但是由于烯基卤化物及其类似物相对昂贵且制备繁琐, 在一定程度上限制了此方法的普遍使用. 炔烃的硼氢化及碳硼化反应是另一种常用的烯基硼酸酯的制备方法. 然而, 端炔的硼氢化反应大多只能制备 1,2-二取代烯基硼酸酯, 极少能够合成 1,1-二取代烯基硼酸酯^[4]; 而非对称内炔的硼氢化或碳硼化反应, 因缺乏区域选择性而缺乏实用价值^[5]. 因此, 发展高效、高选择性烯基硼酸酯的制备方法仍然高度需要.

北京大学化学与分子工程学院王剑波课题组^[6]一直致力于金属卡宾参与的交叉偶联反应研究, 并取得了突破性研究进展. 最近, 他们课题组利用对甲基苯磺酰脲与联硼化合物的氧化交叉偶联反应, 成功地为烯基硼酸酯的制备提供了一种简单、实用的方法(Scheme 1), 此方法具有原料廉价易得、底物范围宽泛、反应高效以及高立体选择性等优点. 此外, 他们和北京化工大学雷鸣课题组合作, 应用密度泛函理论(DFT)计算对该反应的机理进行了深入探讨^[7].

首先, 作者研究了各种因素对反应的影响, 包括: 氧化剂、催化剂、配体、碱、溶剂及温度. 经过条件筛选, 最终确定以 2,5-二甲基对苯醌作为氧化剂、氢化钠作为碱、醋酸钯作为催化剂、三间苯基膦作为配体、甲苯作为溶剂、在 90 °C 的条件下可获得最高收率的烯基硼酸酯.

图式 1 通过钯硼物种构建烯基硼酸酯

Scheme 1 Alkenylboronates constructed from boron-Pd species

接着, 作者对反应的底物适用范围进行了考察, 发现该反应具有良好的底物普适性(Scheme 2). 在该交叉偶联反应中, 通过对反应条件的简单调控, 分别以中等到高收率得到相应的二取代、三取代以及四取代的烯基硼酸酯. 同时, 该反应对于官能团具有很好的兼容性, 诸如氯、溴、硼酸、酯、醚、胺及硅醚等官能团对该反应均无明显影响. 并且, 该反应具有较高的立体选择性, 可以得到以 *E* 式为主的三取代烯基硼酸酯. 值得注意的是, 作者还把此方法与传统的 Miyaura 硼化反应进行了实验对比, 结果显示, 通过此反应制备烯基硼酸酯具有更高的收率和更好的立体选择性.

为了清晰阐释该反应的机理及其立体选择性的起源, 作者对此反应进行了 DFT 计算研究. 计算结果表明, 反应主要经历了六个基本步骤(Scheme 3A): 卡宾形成、硼迁移插入、 β -氢消除、还原消除、氧化加成和转金属化, 其中, 在 β -氢消除反应过程中, 电子效应是

* Corresponding author. E-mail: bixh507@nenu.edu.cn. Published online August 19, 2021.

图式 2 烯基硼酸酯反应底物范围研究
Scheme 2 Research scope of alkenyl borate reaction substrate

图式 3 反应机理研究
Scheme 3 Study on the reaction mechanism

致使产物以 *E* 式为主的重要原因(Scheme 3B)。

综上所述, 该论文报道了一种钯催化的对甲基苯磺酰脲与联硼化合物的氧化交叉偶联反应, 为烯基硼酸酯的制备提供了一种简单、实用的新方法。该方法具有原料廉价易得、底物范围宽泛、反应高效及高立体选择性等优点, 极大地改进了烯基硼酸酯类化合物的制备工艺, 对于有机硼化学的发展具有重要推动作用。

References

- [1] Suzuki, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 6722.
- [2] Bera, S.; Mao, R.; Hu, X. *Nat. Chem.* **2021**, 13, 270.
- [3] Takagi, J.; Takahashi, K.; Ishiyama, T.; Miyaura, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8001.
- [4] Ojha, D. P.; Prabhu, K. R. *Org. Lett.* **2016**, 18, 432.
- [5] Itoh, T.; Shimizu, Y.; Kanai, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 7528.
- [6] Xia, Y.; Qiu, D.; Wang, J. *Chem. Rev.* **2017**, 117, 13810.
- [7] Ping, Y.; Wang, R.; Wang, Q.; Chang, T.; Huo, J.; Lei, M.; Wang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 9769.

(Cheng, F.)