

卤素阴离子催化的立体可控炔烃碳硼化反应研究

田 冲^a 孙 奇^b 王俊锋^b 陈 俏^a
温志国^a Maxim Borzov^a 聂万丽^{*,a}^(a) 乐山师范学院新能源材料与化学学院 天然产物化学与小分子催化四川省高校重点实验室 四川乐山 614000^(b) 中国航天科工集团第六研究院 呼和浩特 010076

摘要 碳硼化反应作为有机合成双官能化反应的策略之一,是合成各种天然产物、药物分子及精细化工产品重要的方法.对卤素阴离子催化的立体可控炔烃碳硼化反应进行了详细研究,通过卤素阴离子种类、用量、反应底物、溶剂、温度和时间等因素对反应活性、立体选择性的影响及其相互作用机制的探索,发展了一种高立体选择性地制备 *E* 式 1,1-碳硼化物的新方法;相关研究表明,不同的 *Z*、*E* 构型碳硼化物作为催化剂,对环氧环己烷开环聚合的活性具有明显的差异.开展相关的立体可控碳硼化反应新方法的研究,不仅进一步拓展了烯基硼化物在有机双官能团转化反应中的应用,也对发展新型含硼有机化合物的研究与应用具有重要意义.

关键词 1,1-碳硼化; 立体选择性; 炔烃; 硼烷; 反应性

E-Stereospecific 1,1-Carboration of Terminal Arylalkynes with [IB(C₆F₅)₃][−]Tian, Chong^a Sun, Qi^b Wang, Junfeng^b Chen, Qiao^a
Wen, Zhiguo^a Borzov, Maxim^a Nie, Wanli^{*,a}^(a) Sichuan Province Key Laboratory of Natural Products and Small Molecule Synthesis, Chemical Department of Leshan Normal University, Leshan, Sichuan 614000^(b) The 6th Research Institute of China Aerospace Science and Industry Corporation Limited, Hohho 010076

Abstract The difunctionalization of alkenes and alkynes is a simple and powerful strategy for the synthesis of various organic compounds and has been used to synthesize various important natural products, drug molecules and fine chemical products. The different effects of halo anions, substrates, solvents, temperature and reaction time to the stereospecific and reactivities of 1,1-carborations of alkynes and B(C₆F₅)₃ were studied, meanwhile the corresponding catalytic mechanism has been explored. A convenient large-scale preparation method for the stereoselective (*E*)-1,1-carboration products has been developed. The catalytic reactivities of ring-opening polymerization of cyclohexene oxide (CHO) have also been explored with different stereo-carboranes isolated from 1,1-carboration reaction, and it is noted that the stereospecificity *E*- or *Z*- has shown ambiguously different activities. To develop a stereo-specific approach in the synthesis of vinylboranes will not only be very important for the difunctionalization of alkenes and alkynes, but also for the novel stereospecificity organoborons.

Keywords 1,1-carboration; stereospecificity; alkynes; borane; reactivity

在有机合成反应中,双官能化相对于传统的逐步构建法具有独特的原子经济性和步骤经济性等优点,已成为合成各种天然产物、药物分子及精细化工产品的重要策略之一.烯炔和炔炔由于其具有不饱和碳碳双键和叁键的化学结构,近几十年来,针对烯炔和炔炔的双官能

化反应的研究备受化学工作者的广泛青睐.碳硼化反应是烯炔和炔炔双官能化的重要的反应之一,其生成的烯基硼化物可进一步转化为其他含双键的有机化合物^[1-6].过渡金属催化的烯炔和炔炔双官能化策略常选择卤代炔与双硼试剂(如 B₂Pin₂)进行反应^[7-11],但存在反应原子

* Corresponding author. E-mail: niewl126@126.com

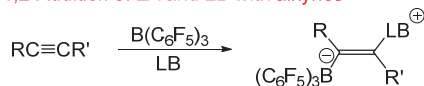
Received May 18, 2022; revised July 20, 2022; published August 25, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21542011), the Science and Technology Department of Sichuan Province (No. 2020YJ0358), and the Scientific Research Fund of Leshan Normal University (Nos. DGZZ202018, TRCWYFZCH2019006, 2021SSDJS015, 2021SSDJS016). 国家自然科学基金(No. 21542011)、四川省科技厅计划(No. 2020YJ0358)和乐山师范学院科研(Nos. DGZZ202018, TRCWYFZCH2019006, 2021SSDJS015, 2021SSDJS016)资助项目.

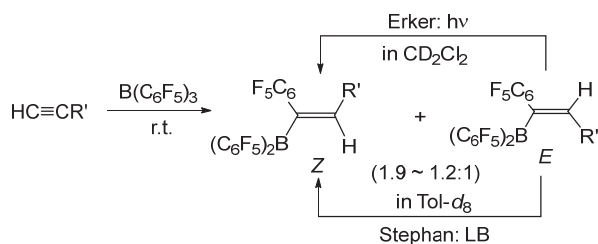
经济性较差, 贵金属催化剂价格较高或有毒等问题。

近年一种新型原子经济性更强、更绿色环保的碳硼化的方法备受关注。如大位阻路易斯酸硼烷 $\text{RB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 与炔烃的 1,1-碳硼化反应^[12-17], 因具有无需额外金属催化剂, 且反应条件温和, 原子经济性极高的反应特点成为制备烯基硼化物的重要反应之一。但是由于大位阻路易斯酸硼烷 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 与炔烃的 1,1-碳硼化的反应方法还存在立体选择性较差的缺点, 在室温下反应只会得到 *E,Z*-构型的混合物, 目前文献报道的研究方法仅实现了立体选择性地合成 *Z* 式构型 1,1-碳硼化产物, 如图 1(b)所示的光照或加入路易斯碱的条件; 而有关立体选择性地高效合成 *E* 式构型 1,1-碳硼化产物的研究报道很少, 而且 *E* 式产物的选择性也不高^[18-19]。

(a) 1,2-Addition of LA and LB with alkynes



(b) 1,1-Carbaboration and *Z*-Isomerization



(c) This work: *E*-stereospecific 1,1-carbaboration

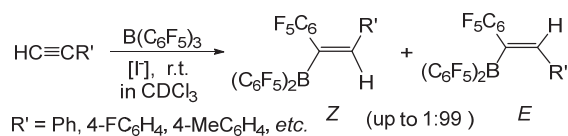


图 1 路易斯酸碱对参与的与炔烃的反应

Figure 1 Reactions of Lewis pairs with alkynes

通常情况下, 大位阻受限路易斯酸碱对体系(FLPs)与炔烃碳碳叁键会发生 1,2-反式加成^[20-22], 如图 1(a)所示。本实验室对 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 与卤代有机胺盐体系进行过大量研究^[23-26], 发现在一定碘代有机胺盐的参与下, 可高立体选择性地促使 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 与炔烃的 *E* 式 1,1-碳硼化, 如图 1(c)所示。本文的研究方法为立体选择性地制备 *E* 式双官能团化烯基硼化物提供了高效的合成策略。

1 结果与讨论

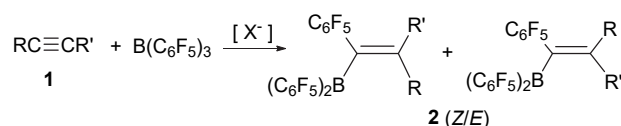
1.1 卤代铵盐参与的 1,1-碳硼化反应

探讨了不同铵盐、不同卤素阴离子及用量对硼烷 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (BCF)参与的与不同炔烃的 1,1-碳硼化反应的立体选择性及影响进行了详细研究, 其数据如表 1 所示。表中数据 Entries 1~4 为不同卤代铵盐与 BCF 在等物质

的量情况下对苯乙炔的 1,1-碳硼化反应, 从反应结果可以看出, 碘代铵盐的选择性明显高于溴盐和氯盐, 如 1,3-二甲基咪唑碘盐(1,3-DMIm-I, **A**)及四正丁基碘代铵盐(*n*-Bu₄N-I, **B**)都可以促使反应选择性地得到几乎完全的 *E* 式产物, 而相应的溴盐和氯盐没有表现出任何选择性, 这可能与较强的 B—X 相互作用有关; 表中 Entries 5, 6 数据为在 *n*-Bu₄N-I (**B**)等物质的量的情况下, 4 位分别带有吸电子基团 F 与给电子基团 Me 的苯乙炔与硼烷 BCF 的碳硼化反应, 其反应产物也主要为高选择性的 *E* 式; 表中 Entries 7~9 数据为当将碘盐(**B**)的用量减少到 20%时, 反应产物的 *E* 式选择性有所降低, 但仍然保持>90%的较高选择性; 表中 Entries 10~13 数据为四种不同取代的 4-取代苯乙炔在过量 20%的情况下, 碘盐(**B**)的用量在 20%时, 反应产物仍可以提高到几乎完全的 *E* 式选择性; 但是当苯环上的取代基不在 4 位

表 1 卤代铵盐参与的 1,1-碳硼化反应

Table 1 1,1-Carbaboration catalyzed by ammonium halides



R = H; R' = Ph (**1a**), 4-FC₆H₄ (**1b**), 4-MeC₆H₄ (**1c**), 4-ClC₆H₄ (**1d**), 3-CC₆H₄ (**1e**), 2-ClC₆H₄ (**1f**), 3-BrC₆H₄ (**1g**), 3-MeC₆H₄ (**1h**), 4-CF₃C₆H₄ (**1i**), *t*-Bu (**1j**), Cl(CH₂)₄ (**1k**)

R = CH₃; R' = Ph (**1l**)

[X⁻] = 1,3-DMIm⁺ I⁻ (**A**), *n*-Bu₄N⁺ I⁻ (**B**), *n*-Bu₄N⁺ Br⁻ (**C**),

n-Bu₄N⁺ Cl⁻ (**D**)

Entry	Alkynes	[X ⁻] (X : BCF)	2 (Z : E) ^a
1	1a	A (1 : 1)	2a (>1 : 99)
2	1a	B (1 : 1)	2a (>1 : 99)
3	1a	C (1 : 1)	2a (1 : 1)
4	1a	D (1 : 1)	2a (1 : 1)
5	1b	B (1 : 1)	2b (>1 : 99)
6	1c	B (1 : 1)	2c (>1 : 99)
7	1a	B (1 : 5)	2a (1 : 10)
8	1b	B (1 : 5)	2b (1 : 17)
9	1c	B (1 : 5)	2c (1 : 22)
10	1a^b	B (1 : 5)	2a (>1 : 99)
11	1b^b	B (1 : 5)	2b (>1 : 99)
12	1c^b	B (1 : 5)	2c (>1 : 99)
13	1d^b	B (1 : 5)	2d (>1 : 99)
14	1e^b	B (1 : 5)	2e (1 : 14)
15	1f^b	B (1 : 5)	2f (1 : 1)
16	1g^b	B (1 : 5)	2g (1 : 3)
17	1h^b	B (1 : 5)	2h (1 : 6)
18	1i^b	B (1 : 5)	2i (1 : 3)
19	1j	B (1 : 1)	2j (1 : 1)
20	1k	B (1 : 1)	2k (1 : 3)
21	1l	B (1 : 1)	2l (1 : 4)

^a Stereospecific ratio of compound **2** is calculated depending upon the integral areas of ¹H NMR or ¹⁹F NMR. ^b Excess of alkynes: 20 mol%.

时,反应的 *E* 式选择性又有所降低,从表中 Entries 14~17 数据可以看出,2-氯苯乙炔的 1,1-碳硼化反应只能得到 1:1 的 *Z/E* 混合物;当苯环上 4 位为三氟甲基(**1i**)时,其相应的 1,1-碳硼化反应的 *E* 式选择性只有 75%,但该反应的选择性亦可通过添加不同助剂的方式来提高;表中 Entries 19~20 为非芳香性端基炔烃(**1j**, **1k**)及非端基炔(**1l**)与 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 反应,此类炔烃即使在大量的碘盐参与下,反应的 *E* 式选择性也很难提高。

1.2 碘盐催化的炔烃碳硼化反应及反应机理研究

对反应进行核磁共振数据分析时发现,当苯乙炔的 4 位取代不同性质的取代基(H, 4-Me, 4-F, 4- CF_3)时,其相应的 ^{11}B NMR 上的谱峰的位置会发生明显的变化。如图 2 所示,在硼谱的 $\delta -12$ 处对应于硼烷与炔烃的络合所形成的 σ -加合物中间体。当苯环上的取代基为给电子的甲基 Me 时, σ -加合物的稳定性较吸电子基取代的炔烃强,因此观察到的信号明显;而当 4 位为强吸电子基 4- CF_3 取代的苯乙炔反应时,其相应硼谱上已观察不到 σ -加合物的谱峰,但在 $\delta -16$ 处出现一组较强的吸收峰,其对应于碘负离子与硼烷对炔烃 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的反式 1,2-加成中间产物;而相对较弱的 4-F 吸电子基取代的苯乙炔反应时,其相应硼谱在 $\delta -12$ 和 -16 处均出现信号峰,但相对强度都很弱。

对反式 1,2-加成产物的分离研究,选择在正己烷中加入计量的 BCF、四正丁铵碘盐 **B** 及 4-三氟甲基苯乙炔(**1i**)反应,分离反应生成的油状物,得到碘负离子与硼烷对炔烃 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的反式 1,2-加成产物。对该产物的核

磁共振分析表明,在室温过夜后反式 1,2-加成产物剩余约 20%,约 40%转化成原料炔烃,20%转化成 *E* 式 1,1-碳硼化产物,20%转化为 σ -加合物,但没有观察到 *Z*-碳硼烷化产物的生成。因此推测碘盐参与反应的可能过程如图 3 所示:BCF 首先与炔烃反应生成不稳定的 σ -加合物;该 σ -加合物既可以快速转化为 *Z* 和 *E* 式 1,1-碳硼化混合物,也可在碘盐的参与下生成反式 1,2-加成产物,然后发生相应的基团迁移消除碘盐,转化成相应 *E* 式产物。

利用核磁共振数据,对 BCF、炔烃(**1a**)及 30%碘盐 **B** 反应体系绘制的原料、中间体及产物的浓度随时间变化的曲线图,如图 4 所示。

从图中数据可以发现,反应刚开始(约 30 min)时,有约 50%的原料发生反应,其中 *E* 式产物和 1,2-加成中间体转化率大约为 20%,*Z* 式产物的含量大约在 7%。随着时间推移,原料和中间体的含量在不断减少,*E* 式产物的量在不断增加。反应在进行了约 13 h 后,原料的量减少到 21%,*E* 式产物的量增加到 56%,中间体的量减少到 2.7%;*Z* 式产物的含量在反应过程基本保持在 7%~10%之间。

以上研究结果可知,碘盐浓度对抑制 *Z* 式产物的生成起到非常重要的作用。虽然该方法在高选择性制备 *E* 式 1,1-碳硼化产物时,对碘离子的浓度要求较高。但实验发现,当反应在正己烷中进行时,碘盐的量降低到 50%甚至 20%时,可高选择性地制备 *E* 式 1,1-碳硼化产物时,反应结束后,通过直接分离不溶解的碘盐及副产

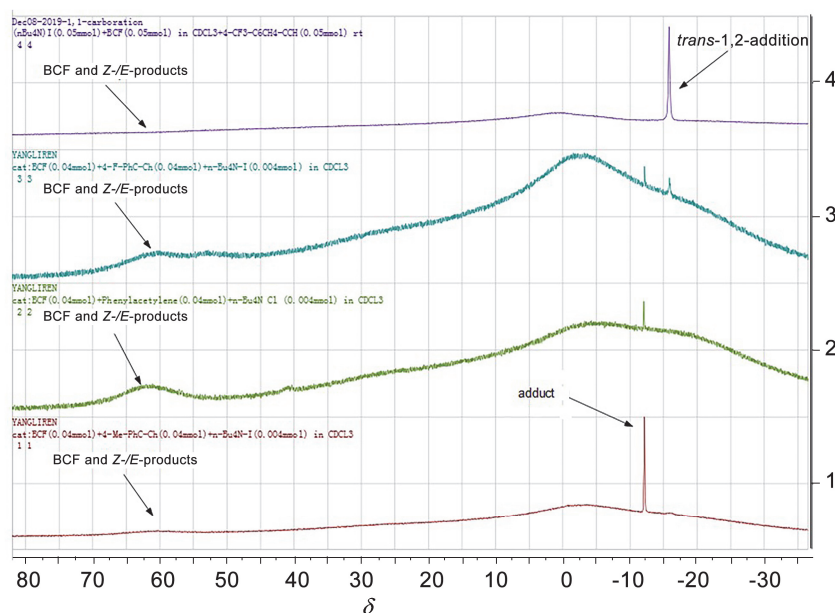


图 2 碘盐催化下的碳硼化反应的核磁共振硼谱
Figure 2 ^{11}B NMR of 1,1-carborations catalyzed by iodates

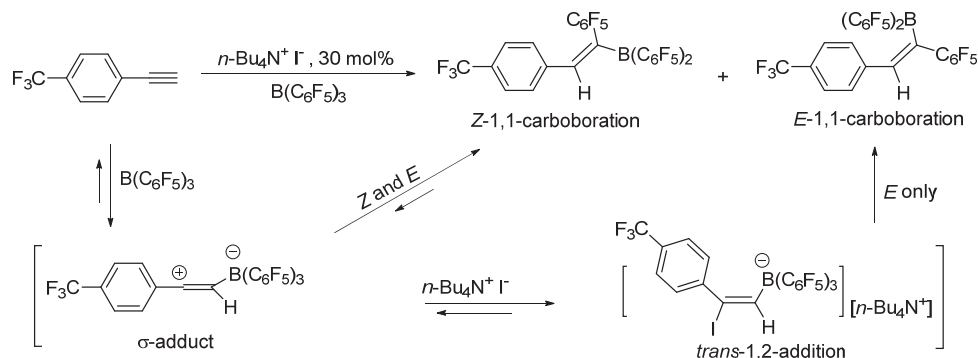


图3 碘盐参与的 1,1-碳硼化反应过程

Figure 3 Reaction process of 1,1-carbaboration catalyzed by iodates

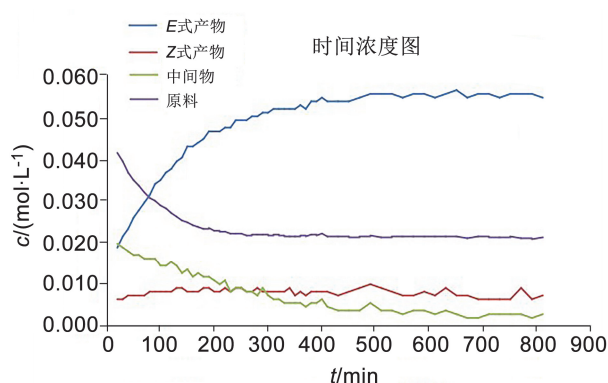


图4 碘盐催化的炔烃 1,1-碳硼化反应物浓度变化曲线

Figure 4 Concentration curves of 1,1-carbaboration catalyzed by iodates

物, 溶剂蒸发即可得到高纯度的 *E* 式产物, 该方法的后处理简单可用于大量制备反应。

1.3 1,1-碳硼化产物的聚合反应活性

路易斯酸硼烷 BCF 不仅在有机合成中有广泛应用, 而且作为非金属催化剂用于聚合反应研究也备受关注^[28-31]。在催化环氧化合物开环聚合反应中, 目前具有高活性的含硼类路易斯酸催化剂的种类还比较少, BCF 是其中最重要的一种催化剂。由于利用 BCF 与炔烃的 1,1-碳硼化物反应可以得到不同立体选择性的多样的含硼化合物, 因此本文也对由苯乙炔及 4-氟苯乙炔转化的不同 1,1-碳硼化物(**2a** 及 **2b**)在催化环氧环己烷(CHO)本体开环聚合反应中的活性进行了研究, 详细数据如表 2 所示。

从表 2 中数据可以看出, 两种 1,1-碳硼化物(*Z/E*)混合体的催化活性与其前体 BCF 接近, 具有吸电子取代基的 **2b** 较相应的 **2a** 高一些; *Z* 式 1,1-碳硼化物的活性较相应 *E* 式更高; GPC 分析所有催化所得的聚合物的分子量都不高于 10^4 , 分子量分布较宽, 聚合物分散性指数 (PDI) 均在 2.0 左右。

表2 碳硼化物催化 CHO 开环聚合活性

Table 2 Carbaboranes initiated ring-opening polymerization of CHO

Entry	[B]	[CHO] : 1	Conv./%	M_n /($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)	PDI
1	BCF	50000 : 1	75.5	1.17	1.98
2	(<i>Z/E</i>)- 2a	50000 : 1	66.0	1.06	2.01
3	(<i>Z</i>)- 2a	50000 : 1	81.8	1.42	2.00
4	(<i>E</i>)- 2a	5000 : 1	71.4	4.91	2.63
5	(<i>Z/E</i>)- 2b	50000 : 1	75.7	1.37	1.90
6	(<i>Z</i>)- 2b	50000 : 1	77.8	1.42	2.07
7	(<i>E</i>)- 2b	5000 : 1	77.6	5.52	1.73

2 结论

对卤素阴离子催化的立体可控炔烃碳硼化反应进行详细研究, 发现在一定碘代有机胺盐的参与下, 可高效促使 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 与炔烃发生高立体选择性的 *E* 式 1,1-碳硼化, 同时还对不同 1,1-碳硼化物在催化环氧环己烷本体开环聚合反应中的活性进行了研究, 发现吸电子取代基可提高 1,1-碳硼化物的催化活性, 且 *Z* 式 1,1-碳硼化物的活性较相应 *E* 式更高。开展相关的立体可控碳硼化反应新方法的研究, 不仅进一步拓展了烯基硼化物在有机双官能团转化反应中的应用, 也对发展新型含硼有机化合物的研究与应用具有重要意义。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

所有实验及核磁样品制备均在惰性条件下进行, 氯仿溶剂使用 CaH_2 粉末干燥, 正己烷使用钠钾合金干燥, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 、苯乙炔、(4-氟苯基)乙炔、(4-甲基苯基)乙炔等均为分析纯, 从百灵威试剂公司购买。核磁共振谱图使用 Bruker Avance 400 型核磁共振仪测定, 其中, 氢、

碳和氟核磁共振频率均为 400 MHz, 并使用干燥的氘代氯仿作溶剂; 聚合物分子量使用 Waters 1515 凝胶色谱仪测定, 其中聚合物溶剂为四氢呋喃。

3.2 实验方法

3.2.1 1,1-碳化物 2a~2l 的合成

反应在惰性氛围下进行, 取 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 0.5 mmol, 加入 10 mL 正己烷至固体完全溶解, 加入 **1a~1l** 0.5 mmol, 将两者充分混合, 再加入铵盐 **A~D** 0.5 mmol(或 2.5 mmol)至反应瓶中, 在室温条件下搅拌过夜。反应结束后, 分离不溶性固体产物, 真空除去己烷得到产物 **2a~2l** (*Z/E*), 产率核磁共振分析 *Z/E* 比例见表 1。

(*E*)-1-(二五氟苯基)硼-1-五氟苯基-苯乙烯(**2a-E**): 白色固体, 产率 76%. m.p. 196.2~198.5 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.10~7.12 (m, 2H, *o*-CH), 7.20~7.22 (m, 2H, *m*-CH), 7.22~7.24 (m, 1H, *p*-CH), 7.92 (bs, 1H, =CH); ^{13}C NMR δ : 113.13 (bm, C_{ArB}), 117.08 (td, $J_{\text{C-F}}=17.1$, 4.0 Hz, C_{ArC}), 128.31 (s, *m*-CH), 129.13 (s, *o*-CH), 130.26 (s, *p*-CH), 138.59 (s, *i*- C_6H_5), 133.49 (bm, =CB), 137.15 [dm, $J_{\text{C-F}}=251.7$ Hz, *m*- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], 137.80 [dm, $J_{\text{C-F}}=251.4$ Hz, *m*- $\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)$], 143.9 [dm, $J_{\text{C-F}}=260.0$ Hz, *p*- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], 144.42 [dm, $J_{\text{C-F}}=248.6$ Hz, *p*- $\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)$], 148.22 (dm, $J_{\text{C-F}}=251.2$ Hz, *o*-CF), 151.72 (bs, =CH); ^{19}F NMR δ : -161.13~-161.17 (m, 6F, *m*-F), -154.26 [t, $J_{\text{FF}}=20.9$ Hz, 1F, *p*- $\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)$], -145.59 [tt, $J_{\text{FF}}=20.7$, 5.0 Hz, 2F, *p*- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], -141.59 [dm, $J_{\text{FF}}=22.4$ Hz, 2F, *o*- $\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)$], -128.18 [dm, $J_{\text{FF}}=19.8$ Hz, 4F, *o*- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$]; ^{11}B NMR δ : 62 ($\Delta\nu_{1/2}=1340$ Hz)。

(*Z*)-1-(二五氟苯基)硼-1-五氟苯基-苯乙烯(**2a-Z**): 白色固体, 产率 40%. m.p. 191.1~193.7 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.16~7.20 (m, 2H, *o*-CH), 7.31~7.34 (m, 2H, *m*-CH), 7.42~7.45 (m, 1H, *p*-CH), 7.85 (bs, 1H, =CH); ^{13}C NMR δ : 113.21 (bm, C_{ArB}), 115.17 (td, $J_{\text{C-F}}=17.1$, 4.0 Hz, C_{ArC}), 129.05 (s, *m*-CH), 129.87 (s, *o*-CH), 132.07 (s, *p*-CH), 135.12 (s, *i*- C_{Ph}), 131.42 (bm, =CB), 137.50 (dm, $J_{\text{C-F}}=248.0$ Hz, *m*-CF), 143.58 (dm, $J_{\text{C-F}}=260.0$ Hz, *p*-CF), 146.70 (dm, $J_{\text{C-F}}=251.2$ Hz, *o*-CF), 163.27 (bs, =CH); ^{19}F NMR δ : -160.82~-160.86 [m, 2F, *m*- $\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)$], -160.12~-160.16 [m, 4F, *m*- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], -153.76 [t, $J_{\text{FF}}=20.9$ Hz, 1F, *p*- $\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)$], -147.09 [tt, $J_{\text{FF}}=20.1$, 4.2 Hz, 2F, *p*- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], -138.67 [dm, $J_{\text{FF}}=21.5$ Hz, 2F, *o*- $\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)$], -129.19 [dm, $J_{\text{FF}}=19.8$ Hz, 4F, *o*- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$]; ^{11}B NMR δ : 62 ($\Delta\nu_{1/2}=1340$ Hz)。

(*E*)-1-(二五氟苯基)硼-1-五氟苯基-(4-氟苯乙炔)(**2b-E**): 白色固体, 产率 78%. m.p. 204.3~207.2 °C;

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 6.90~6.93 (m, 2H, *m*-CH), 7.09~7.12 (m, 2H, *o*-CH), 7.85 (bs, 1H, =CH); ^{13}C NMR δ : 112.82 (bm, C_{ArB}), 115.50 (d, $J_{\text{C-F}}=22.0$ Hz, *m*-CH), 116.90 (td, $J_{\text{C-F}}=17.1$, 4.0 Hz, C_{ArC}), 131.04 (d, $J_{\text{C-F}}=8.6$ Hz, *o*-CH), 133.39 (bm, =CB), 134.70 (d, $J_{\text{C-F}}=3.3$ Hz, *i*-CC), 137.23 [dm, $J_{\text{C-F}}=255.0$ Hz, *m*- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], 137.86 [dm, $J_{\text{C-F}}=252.0$ Hz, *m*- $\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)$], 140.43 [dm, $J_{\text{C-F}}=250.0$ Hz, *p*- $\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)$], 144.10 [dm, $J_{\text{C-F}}=260.0$ Hz, *o*- $\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)$], 144.31 [dm, $J_{\text{C-F}}=245.2$ Hz, *p*- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], 148.22 [dm, $J_{\text{C-F}}=250.1$ Hz, *o*- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], 150.31 (bs, =CH), 163.90 (d, $J_{\text{C-F}}=253.0$ Hz, F- C_{Ph}); ^{19}F NMR δ : -160.91~-160.96 [m, 2F, *m*- $\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)$], -160.63~-160.67 [m, 4F, *m*- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], -153.88 [t, $J_{\text{FF}}=20.8$ Hz, 1F, *p*- $\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)$], -144.85 [tt, $J_{\text{FF}}=20.3$, 5.8 Hz, 2F, *p*- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], -141.49 [dm, $J_{\text{FF}}=22.4$ Hz, 2F, *o*- $\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)$], -128.19 [dm, $J_{\text{FF}}=19.7$ Hz, 4F, *o*- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], -108.93 (m, 1F, F- C_{Ph}); ^{11}B NMR δ : 62 ($\Delta\nu_{1/2}=1070$ Hz)。

(*Z*)-1-(二五氟苯基)硼-1-五氟苯基-(4-氟苯乙炔)(**2b-Z**): 白色固体, 产率 43%. m.p. 201.4~203.8 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.02~7.04 (m, 2H, *m*-CH), 7.19~7.21 (m, 2H, *o*-CH), 7.80 (bs, 1H, =CH); ^{13}C NMR δ : 113.15 (bm, C_{ArB}), 114.88 (td, $J_{\text{C-F}}=18.0$, 3.0 Hz, C_{ArC}), 116.50 (d, $J_{\text{C-F}}=21.9$ Hz, *m*-CH), 131.38 (d, $J_{\text{C-F}}=3.0$ Hz, *i*-CC), 132.26 (d, $J_{\text{C-F}}=8.8$ Hz, *o*-CH), 161.56 (bs, =CH), 164.61 (d, $J_{\text{C-F}}=255.6$ Hz, F- C_{Ph}); ^{19}F NMR δ : -160.41 [dt, $J_{\text{FF}}=20.8$, 5.3 Hz, 2F, *m*- $\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)$], -159.96 [dt, $J_{\text{FF}}=20.7$, 7.2 Hz, 4F, *m*- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], -153.24 [t, $J_{\text{FF}}=20.7$ Hz, 1F, *p*- $\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)$], -146.83 [t, $J_{\text{FF}}=19.7$ Hz, 2F, *p*- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], -138.51 [dm, $J_{\text{FF}}=20.9$ Hz, 2F, *o*- $\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)$], -129.17 [dm, $J_{\text{FF}}=22.5$ Hz, 4F, *o*- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], -105.09~-105.14 (m, 1F, F- C_{Ph}); ^{11}B NMR δ : 64 ($\Delta\nu_{1/2}=1080$ Hz)。

(*E*)-1-(二五氟苯基)硼-1-五氟苯基-(4-甲基苯乙炔)(**2c-E**): 白色固体, 产率 75%. m.p. 206.1~208.5 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.27 (s, 3H, CH_3), 7.00 (s, 4H, *o*-CH and *m*-CH), 7.89 (bs, 1H, =CH); ^{13}C NMR δ : 2128 (s, CH_3), 113.13 (bm, C_{ArB}), 117.22 (td, $J_{\text{C-F}}=16.7$, 4.1 Hz, C_{ArC}), 128.96, 129.29 (s, *o*-/*m*-CH), 132.56 (bm, =CB), 136.04, 140.98 (s, *i*-CC/ CCH_3), 137.16 [dm, $J_{\text{C-F}}=253.3$ Hz, *m*- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], 137.81 [dm, $J_{\text{C-F}}=250.7$ Hz, *m*- $\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)$], 140.34 [dm, $J_{\text{C-F}}=250.6$ Hz, *p*- $\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)$], 143.85 [dm, $J_{\text{C-F}}=258.7$ Hz, *p*- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], 144.35 [dm, $J_{\text{C-F}}=247.9$ Hz, *o*- $\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)$], 148.20 [dm, $J_{\text{C-F}}=250.6$ Hz, *o*- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], 152.17 (bs, =CH); ^{19}F NMR δ : -161.394 [dt, 2F, $J_{\text{FF}}=21.6$, 6.6 Hz, *m*- $\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)$], -161.32 [dt, 4F,

$J_{\text{FF}}=21.6, 8.3 \text{ Hz}$, $m\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], -154.66 [t, $J_{\text{FF}}=18.9 \text{ Hz}$, 1F, $p\text{-C}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], -146.10 [t, $J_{\text{FF}}=16.8 \text{ Hz}$, 2F, $p\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], -141.70 [dm, $J_{\text{FF}}=19.6 \text{ Hz}$, 2F, $o\text{-C}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], -128.31 [dm, $J_{\text{FF}}=19.2 \text{ Hz}$, 4F, $o\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$]; ^{11}B NMR δ : 62 ($\Delta\nu_{1/2}=1060 \text{ Hz}$).

(Z)-1-(二五氟苯基)硼-1-五氟苯基-(4-甲基苯乙炔)(2c-Z): 白色固体, 产率 32%. m.p. 202.2~204.3 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.37 (s, 3H, CH_3), 7.08, 7.14 ($J=8.5 \text{ Hz}$, $o\text{-/}m\text{-CH}$, 4H), 7.84 (bs, 1H, $=\text{CH}$); ^{13}C NMR δ : 21.76 (s, CH_3), 113.35 (bm, C_{ArB}), 115.45 (td, $J_{\text{C-F}}=18.1, 4.7 \text{ Hz}$, C_{ArC}), 129.94, 130.41 (s, $o\text{-/}m\text{-CH}$), 130.31 (bm, $=\text{CB}$), 132.36, 143.56 (s, $i\text{-CC/CCH}_3$), 137.44 [dm, $J_{\text{C-F}}=255.5 \text{ Hz}$, $m\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], 137.75 [dm, $J_{\text{C-F}}=254.2 \text{ Hz}$, $m\text{-C}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], 140.71 [dm, $J_{\text{C-F}}=252.9 \text{ Hz}$, $p\text{-C}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], 143.24 [dm, $J_{\text{C-F}}=258.1 \text{ Hz}$, $o\text{-C}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], 143.62 [dm, $J_{\text{C-F}}=247.7 \text{ Hz}$, $p\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], 146.52 [dm, $J_{\text{C-F}}=246.4 \text{ Hz}$, $o\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], 163.98 (bs, $=\text{CH}$); ^{19}F NMR δ : -160.89 [dt, $J_{\text{FF}}=20.1, 7.0 \text{ Hz}$, 2F, $m\text{-C}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], -160.25 [m, 4F, $m\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], -154.06 [t, $J_{\text{FF}}=20.6 \text{ Hz}$, 1F, $p\text{-C}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], -147.64 [tt, $J_{\text{FF}}=20.4, 3.4 \text{ Hz}$, 2F, $p\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], -138.69 [dm, $J_{\text{FF}}=20.4 \text{ Hz}$, 2F, $o\text{-C}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$], -129.45 [dm, $J_{\text{FF}}=20.7 \text{ Hz}$, 4F, $o\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$]; ^{11}B NMR δ : 63 ($\Delta\nu_{1/2}=1080 \text{ Hz}$).

辅助材料(Supporting Information) DFT 计算的卤代硼盐解离性质、部分化合物 2 的核磁共振数据、碘离子参与的化合物浓度变化数据及部分化合物的 X 射线单晶衍射数据等, 这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>) 上下载。

References

- [1] Ding, R.; Liu, Y.-G.; Han, M.-R.; Jiao, W.-Y.; Li, J.-Q.; Tian, Y.-H.; Sun, B.-G. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 12939.
- [2] Reddy, D.; Fronczek, F. R.; Watkins, E. B. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5620.
- [3] Reddy, M. D.; Watkins, E. B. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 11447.
- [4] Roy, S.; Roy, S.; Gribble, G. W. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 9867.
- [5] Luszczyk, J. J.; Swiader, M. J.; Swiader, K.; Paruszewski, R.; Turski, W. A.; Czuczwar, S. J. *Fund. Clin. Pharmacol.* **2008**, *22*, 69.
- [6] Liu, Q.-C.; Liu, L.-L.; Ranjala, R.; Hendrik, L.; Guo, Y.; Ye, T. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 1280.
- [7] Bode, J. W.; Sohn, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13798.
- [8] Gunanathan, C.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Science* **2007**, *790*.
- [9] Malawska, B. *Curr. Top. Med. Chem.* **2005**, *5*, 69.
- [10] Shaabani, A.; Soleimani, E.; Rezayan, A. H. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6137.
- [11] Kobayashi, I.; Muraoka, H.; Hasegawa, M.; Saika, T.; Nishida, M.; Kawamura, M.; Ando, R. *J. Antimicrob. Chemother.* **2002**, *50*, 129.
- [12] Graul, A.; Castaner, J. *Drugs Future* **1997**, *22*, 956.
- [13] Merino, O.; Santoyo, B. M.; Montiel, L. E.; Jiménez-Vázquez, H. A.; Zepeda, L. G.; Tamariz, J. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 3738.
- [14] Najera, C.; Sansano, J. M. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4584.
- [15] Tanaka, H.; Kuroda, A.; Marusawa, H.; Kino, T.; Goto, T.; Hashimoto, M.; Taga, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5031.
- [16] Montalban, A. G.; Boman, E.; Chang, C. D.; Ceide, S. C.; Dahl, R.; Dalesandro, D.; Delaet, N. G. J.; Erb, E.; Ernst, J. T.; Gibbs, A.; Kahl, J.; Kessler, L.; Kucharski, J.; Lum, C.; Lundstroem, J.; Miller, S.; Nakanishi, H.; Roberts, E.; Saiah, E.; Sullivan, R.; Urban, J.; Wang, Z.; Larson, C. J. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, *20*, 4819.
- [17] Ghosh, T.; Maity, P.; Ranu, B. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 11758.
- [18] He, Z.-Y.; Guo, J.-Y.; Tian, S.-K. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 1544.
- [19] Dong, H.; Hou, M.-F. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 267 (in Chinese). (董浩, 侯梅芳, 有机化学, **2017**, *37*, 267.)
- [20] Akerbladh, L.; Schembri, L. S.; Larhed, M.; Odell, L. R. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 12520.
- [21] Mane, R. S.; Bhanage, B. M. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 1223.
- [22] Sasaki, M.; Ando, M.; Kawahata, M.; Yamaguchi, K.; Takeda, K. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1598.
- [23] Fan, W.-Z.; Shi, D.-Y.; Feng, B.-N. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 4638.
- [24] Giustiniano, M.; Mercalli, V.; Cassese, H.; Maro, S. D.; Galli, U.; Novellino, E.; Tron, G. C. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 6006.
- [25] Wang, Y.-Y.; Liu, Y.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 418 (in Chinese). (王昱赞, 刘云云, 化学学报, **2019**, *77*, 418.)
- [26] Liu, L.; Du, L.; Zhang, D.-N.; Du, Y.-F.; Zhao, K. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 5772.
- [27] Mupparapu, N.; Khan, S.; Battula, S.; Kushwaha, M.; Gupta, A. P.; Ahmed, Q. N.; Vishwakarma, R. A. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1152.
- [28] Cunico, R. F.; Chen, J.-X. *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 1963.
- [29] Yao, Y.; Li, W.-T.; Chen, J.-X. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 2124 (in Chinese). (姚远, 李伟东, 陈建新, 有机化学, **2014**, *34*, 2124.)
- [30] Yao, Y.; Tong, W.-T.; Chen, J.-X. *Mendeleev Commun.* **2014**, *24*, 176.
- [31] Chen, X.-J.; Chen, J.-X. *Mendeleev Commun.* **2013**, *23*, 106.
- [32] Cao, P.; Wen, X.-P.; Chen, J.-X. *Synlett* **2017**, *28*, 353.
- [33] Li, W.-D.; Han, S.-H.; Liu, Y.-H.; Chen, J.-X. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 2423 (in Chinese). (李伟东, 韩生华, 刘艳红, 陈建新, 有机化学, **2017**, *37*, 2423.)
- [34] Zhang, P.-P.; Chen, W.-W.; Feng, H.; Chen, J.-X. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 3560 (in Chinese). (张鹏鹏, 陈雯雯, 冯花, 陈建新, 有机化学, **2019**, *39*, 3560.)
- [35] Li, W.-D.; Han, Y.-L.; Chen, J.-X. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 5813.
- [36] Zhang, P.-P.; Han, S.-H.; Chen, J.-X. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 1737 (in Chinese). (张鹏鹏, 韩生华, 陈建新, 有机化学, **2020**, *40*, 1737.)
- [37] Liu, H.; Guo, Q.-L.; Chen, J.-X. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 5747.
- [38] Guo, Q.-L.; Wen, X.-P.; Chen, J.-X. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 8117.
- [39] Han, Y.-L.; Tong, W.-T.; Liu, H.; Chen, J.-X. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 1993 (in Chinese). (韩宇玲, 全文婷, 刘慧, 陈建新, 有机化学, **2018**, *38*, 1993.)
- [40] Guo, Q. L.; Zhao, M. G.; Chen, J. X. *Tetrahedron* **2020**, *76*, 131476.
- [41] Tong, W.-T.; Cao, P.; Liu, Y.-H.; Chen, J.-X. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 11603.
- [42] Wen, X.-P.; Chen, W. W.; Chen, J.-X. *Appl. Organometal. Chem.* **2019**, *33*, e5147.
- [43] Zhang, W.-J.; Cao, P.; Guo, Q.-L.; Chen, J.-X. *Curr. Org. Synth.* **2017**, *14*, 1067.
- [44] Zhang, W.-J.; Han, S.-H.; Chen, J.-X. *Synth. Commun.* **2017**, *47*, 704.
- [45] Ma, F.; Liu, H.; Chen, J.-X. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 5246.
- [46] Han, Y. L.; Li, Y. P.; Han, S.-H.; Chen, J.-X. *Synthesis* **2019**, *51*, 2977.
- [47] Cunico, R. F.; Motta, A. R. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 771.
- [48] Asahara, H.; Sofue, A.; Kuroda, Y.; Nishiwaki, N. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 13691.
- [49] Weiner, B.; Szymanski, W.; Janssen, D. B.; Minnaard, A. J.;

- Feringa, B. L. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1656.
- [50] Cheng, R. P.; Gellman, S. H.; DeGrado, W. F. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3219.
- [51] Lelais, G.; Seebach, D. *Biopolymers* **2004**, 76, 206.
- [52] Vicario, J. L.; Badia, D.; Carrillo, L. *Org. Lett.* **2001**, 3, 773.
- [53] Liu, Y.-h.; Ha, Y.-L.; Chen, J.-X. *Mendeleev Commun.* **2021**, 31, 128.
- [54] Fornicola, R. S.; Oblinger, E.; Montgomery, J. J. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 3528.
- [55] Baichurin, R. I.; Baichurina, L. V.; Aboskalova, N. I.; Berestovitskaya, V. M. *Russ. J. Gen. Chem.* **2013**, 83, 1764.
- [56] Cativiela, C.; Ordonez, M.; Viveros-Ceballos, J. L. *Tetrahedron* **2020**, 76, 130875.
- [57] Qian, X.-Y.; Xiong, P.; Xu, H.-C. *Acta Chim. Sinica* **2019**, 77, 879 (in Chinese).
(钱向阳, 熊鹏, 徐海超, 化学学报, **2019**, 77, 879.)
- [58] Han, Y.-Q.; Zhou, T. *Chin. J. Chem.* **2020**, 38, 527.
- [59] Schollkopf, U.; Beckhaus, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 293.
- [60] Cunico, R. F.; Pandey, R. K. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 9048.

(Lu, Y.)