

铑催化炔烃的迁移 1,*n*-双硼化和烯基硼的迁移氢硼化

陈常鹏 朱少林*

(南京大学化学化工学院 南京 210093)

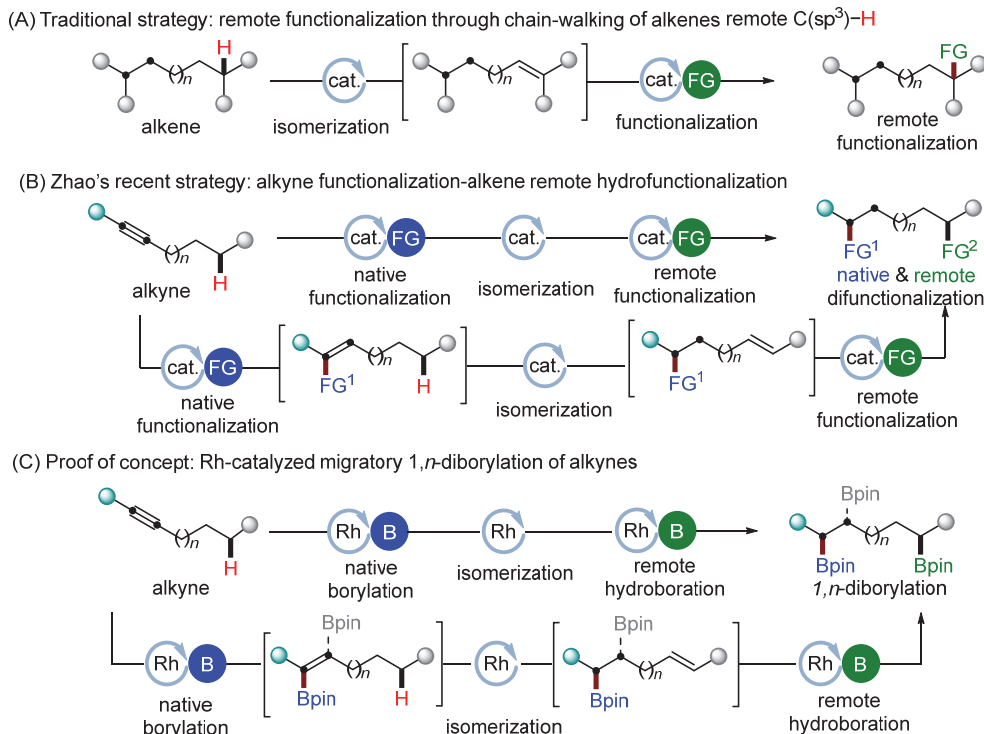
Rhodium-Catalyzed Migratory 1,*n*-Diborylation of Alkynes and Migratory Hydroboration of Vinylboronates

Chen, Changpeng Zhu, Shaolin*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

金属链迁移偶联策略为远程 C(sp³)-H 键直接官能团化提供了高效的新方法,可以快速实现从简单烯烃底物到复杂官能化产物的转化(Scheme 1A)^[1]. 但是目前的研究大多局限于单取代和双取代的烯烃底物,对于大位阻的多取代烯烃、杂原子取代烯烃以及易得易制备的炔烃底物的远程 C(sp³)-H 键官能团化研究较少. 湖南大学 化学化工学院赵万祥课题组在前期烯烃迁移氢硼

化的基础上^[2],设想直接从炔烃出发,首先发生炔烃原位官能团化,生成官能团化的多取代烯烃发生金属链迁移,接着在碳链远程位置选择性官能团化,最终得到炔烃 1,*n*-双官能团化产物(Scheme 1B)^[3]. 该官能团化-异构化-再官能团化设想的实现将为复杂分子的高效构建提供有效策略. 该过程存在以下几大挑战: (1)两次硼化反应的区域选择性, (2)多取代烯烃的异构化, (3)炔烃的原位



图式 1 研究设想: 炔烃原位/远程双硼化以及多取代烯烃的迁移硼化

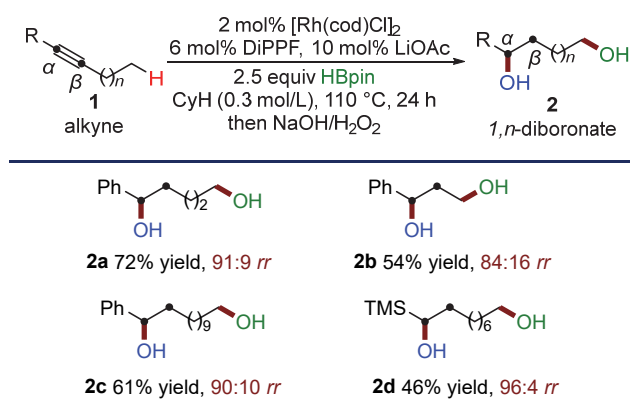
Scheme 1 Proof of concept: native-remote diborylation of alkynes and migratory hydroboration of alkenyl boronates

* Corresponding author. E-mail: shaolinzhu@nju.edu.cn. Published online January 4, 2023.

竞争性双官能团化^[4-7]. 以催化硼化反应为例, 通过该策略可以快速实现炔烃原位和远程的 1,*n*-双硼化以及含硼烯炔的迁移氢硼化, 对应得到的 1,*n*-双硼化产物以及多硼产物可以灵活地转化为生物活性分子中常见的 1,*n*-胺基醇和 1,*n*-二醇单元(Scheme 1C).

围绕着该研究设想, 作者首先对炔烃的原位和远程 1,*n*-双硼化反应进行了系统的条件筛选, 发现以[Rh(cod)Cl]₂为催化剂, 使用 1,1'-双(二异丙基膦基)二茂铁(DiPPF)为配体, HBpin 作为氢硼化试剂, 以良好的区域选择性和收率得到迁移 1,*n*-双硼化产物. 在最优反应条件下, 作者进一步考察了该反应的官能团兼容性和底物普适性(表 1). 反应兼容常见的醚、酯、胺、*N*-碳酸酯、缩醛、芳基氯等官能团, 各种长度碳链的底物都能很好地适用于该反应, 顺利地得到迁移双硼化产物.

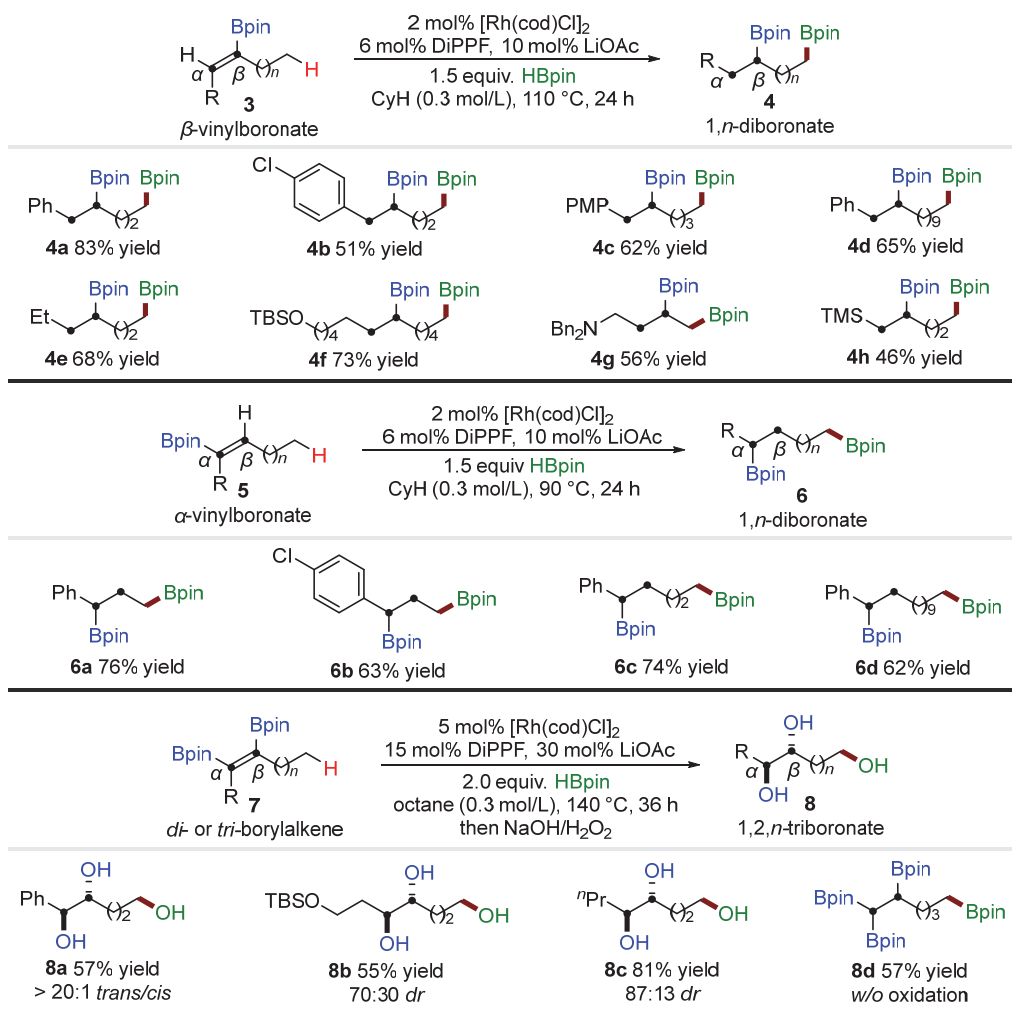
接着, 作者也对含硼烯炔的底物范围进行了考察, 底物的适用范围也很广(表 2). 无论是 β -含硼烯炔、 α -含硼烯炔或是 α,β -双硼烯炔以及三硼烯炔, 在铑催化的

表 1 铑催化的炔烃迁移 1,*n*-双硼化Table 1 Rh-catalyzed migratory 1,*n*-diboronation of alkynes

条件下都能顺利发生迁移氢硼化反应, 得到端位硼化产物. 此外, 该迁移反应对碳链的长度不敏感, 都能以中等到良好收率得到相应迁移硼化产物. 进一步, 该反应也适用于不含硼的取代炔烃底物.

表 2 铑催化的含硼烯炔的迁移氢硼化

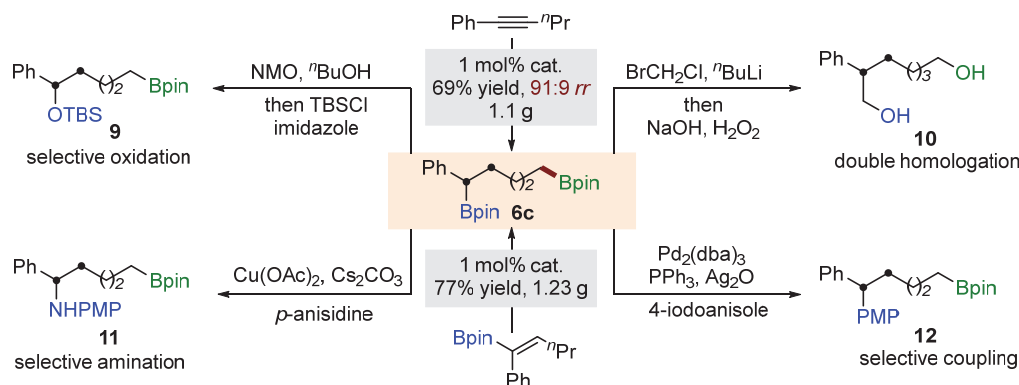
Table 2 Rh-catalyzed migratory hydroboration of alkenyl boronates



随后, 作者通过克级放大实验分别验证了炔烃的 1,*n*-双硼化以及烯基硼的迁移硼化反应的实用性 (Scheme 2). 得到的双硼产物可以进行后续丰富的官能团转化, 如选择性氧化、胺化、增碳化以及选择性偶联, 得到系列官能团多样性衍生化产物. 最后作者成功实现了二硼产物到具有抗真菌活性分子以及药物分子 fluo-

xetine 的合成, 进一步说明了该方法得到的双硼产物的合成价值.

通过关键的含硼炔烃的选择性迁移氢硼化策略, 赵万祥课题组分别发展了铑催化的炔烃的迁移双硼化反应以及含硼烯基的迁移氢硼化反应, 为 1,*n*-双硼以及多硼产物的快速高效合成提供了新的途径.



图式 2 克级实验和合成应用
Scheme 2 Gram-scale experiment and synthetic application

References

- [1] Sommer, H.; Julia-Hernandez, F.; Martin, R.; Marek, I. *ACS Cent. Sci.* **2018**, *4*, 153.
- [2] Li, J.; Qu, S.; Zhao, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 2360.
- [3] Zhang, M.; Liu, Z.; Zhao, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202215455.
- [4] You, Y.; Ge, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 20684.
- [5] Wang, W.; Ding, C.; Yin, G. *Nat. Catal.* **2020**, *3*, 951.
- [6] Gao, D.-W.; Gao, Y.; Shao, H.; Qiao, T.-Z.; Wang, X.; Sanchez, B. B.; Chen, J. S.; Liu, P.; Engle, K. M. *Nat. Catal.* **2019**, *3*, 23.
- [7] Jin, S.; Liu, K.; Shuai Wang, S.; Song, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 13124.

(Lu, Y.)