

异喹啉-3-羧酸根螯合的 *B,B*-二芳基四配位硼络合物的合成田维娜^a 徐亮^a 韦玉^{*,a} 李鹏飞^{*,b}^(a) 石河子大学化学化工学院 化工绿色过程省部共建国家重点实验室培育基地 新疆石河子 832003^(b) 西安交通大学前沿科学技术研究院 西安 710054

摘要 报道了一种 N,O-螯合型 *B,B*-二芳基四配位硼络合物的制备方法. 以稳定、易得的芳基氟硼酸钾(ArBF_3K)为二芳基硼(Ar_2B)结构单元的来源, 异喹啉-3-羧酸为 N,O-螯合配体的前体, 在锰、对甲苯磺酰氯、碱存在下即可获得异喹啉-3-羧酸根螯合的二芳基硼络合物. 该体系具有良好的底物适用性和官能团兼容性, 为合成二芳基硼络合物提供了一条便捷、高效的反应路径.

关键词 四配位硼络合物; 异喹啉-3-羧酸; 芳基氟硼酸钾

Synthesis of Isoquinoline-3-carboxylate Chelated *B,B*-Diaryl Tetracoordinated Organoboron ComplexesTian, Weina^a Xu, Liang^a Wei, Yu^{*,a} Li, Pengfei^{*,b}^(a) State Key Laboratory Incubation Base for Green Processing of Chemical Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003^(b) Frontier Institute of Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710054

Abstract A method for the preparation of N,O-chelated *B,B*-diaryl tetracoordinated organoboron complexes is disclosed. Using stable and readily available potassium aryltrifluoroborates (ArBF_3K) as the surrogate of the diarylboron (Ar_2B) moieties and isoquinoline-3-carboxylic acid as the precursor of the N,O-chelating ligand, the isoquinoline-3-carboxylate chelated diarylboron complexes can be obtained in the presence of Mn, *p*-toluenesulfonyl chloride, and base. This reaction is featured by broad substrate scope and functional group compatibility, thus providing a convenient and efficient pathway towards diarylboron complexes.

Keywords tetracoordinated organoboron; isoquinoline-3-carboxylic acid; potassium aryltrifluoroborate

由于其独特的几何结构和优异的光电性质, 四配位有机硼络合物获得了大量的关注和研究(Scheme 1, a), 已被广泛应用于有机发光器件(OLED)^[1-2]、非线性光学材料、传感器等领域^[3-4]. 该类络合物具有刚性结构和良好的稳定性, 通常情况下, 主要采用两种方法来改变这些络合物的结构以及性质: (1)修饰螯合配体以调节 π 共轭骨架, 从而影响 HOMO-LUMO 能级; (2)改变硼原子上的取代基以调控立体效应, 从而影响分子堆叠方式. 因此, 探索和使用新型螯合配体、开发更加便捷的修饰硼原子的方法, 对提高四配位硼络合物的结构多样性和研发新的功能分子具有重要意义.

目前, 与以硼二吡咯(BODIPY)^[5]为代表的 N,N-螯合型络合物相比^[6], 有关 N,O-螯合型络合物的研究仍然

较少. 而且, 现有例子中, N,O-螯合配体多来自酚类(如 8-羟基喹啉)或 β -酮亚胺类物质. 羧酸根是典型的氧负离子配体, 含有羧酸负离子的螯合结构已被广泛应用于各类络合物的制备和应用, 然而, 该类结构却极少用于制备 N,O-螯合四配位硼络合物, 这可能是由于传统的硼基团引入方法(利用三卤化硼或者三烷基硼与螯合配体反应)与羧酸原料无法有效兼容造成的^[7].

与此同时, 近些年来, *B,B*-二芳基型四配位硼络合物也获得越来越多应用, 芳基上丰富的可调节的位阻和电子性质为制备具有不同光电性质的有机材料提供了可能. 传统方法中, 一般使用二芳基硼酸(Ar_2BOH)^[7-8]或者三芳基硼烷(Ar_3B)^[9-11]作为二芳基硼(Ar_2B)结构单元的来源, 这两种试剂一般需要使用对水氧敏感、强碱

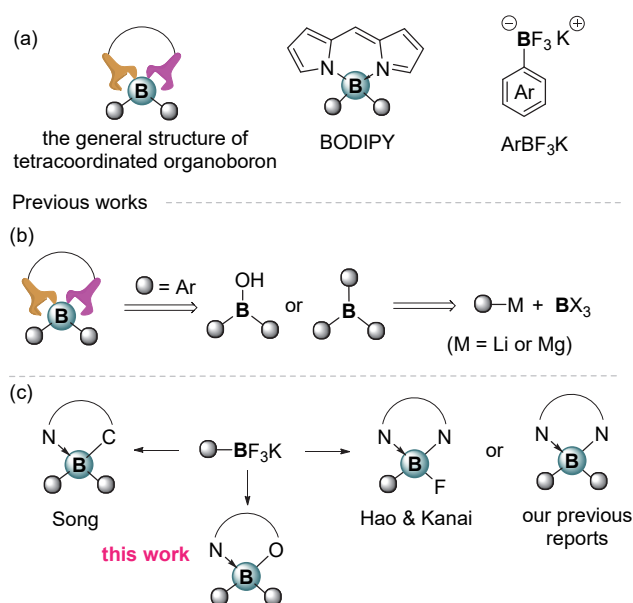
* Corresponding authors. E-mail: yuweichem@shzu.edu.cn; lipengfei@mail.xjtu.edu.cn

Received January 2, 2023; revised March 1, 2023; published online April 13, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21963010, 22061036).

国家自然科学基金(Nos. 21963010, 22061036)资助项目.

性的芳基金属试剂(如芳基锂试剂、芳基格式试剂等)原位制备,限制了该类转化的底物适用范围和官能团兼容性(Scheme 1, b). 最近,性质稳定、易于存储使用的芳基氟硼酸钾(ArBF_3K)也被用于在四配位硼络合物中引入单芳基硼或者双芳基硼结构单元. 其中,宋秋玲课题组^[12]将 ArBF_3K 应用到合成N,C-螯合的B,B'-二芳基型络合物中,郝二宏课题组^[13]与Kanai课题组^[14]则分别独立开发了制备N,N-螯合的B-芳基型BODIPY络合物的方法. 前期研究中,我们课题组也利用 ArBF_3K 实现了N,N-螯合的B,B'-二芳基型络合物的制备,螯合配体可以来自8-氨基喹啉^[15-16]或者吡啶-2-甲酰胺骨架^[17](Scheme 1, c). 如上文所述,合成N,O-螯合型四配位硼络合物,尤其是以羧基作为配位氧原子来源的方法较少,因此,我们尝试将这一合成方案应用于制备该类络合物. 本文用异喹啉-3-甲酸与 ArBF_3K 反应,以中等至良好的分离收率得到了一系列新型的N,O-螯合的B,B'-二芳基型络合物.



图式 1 (a)四配位有机硼络合物典型结构、(b)传统合成二芳基硼型络合物的方法和(c)使用芳基氟硼酸钾引入(双)芳基硼结构单元的研究

Scheme 1 (a) General structure of the tetracoordinated organoboron, (b) traditional synthetic methods for the preparation of B,B'-diaryl complexes, and (c) disclosed methods to introduce (di)arylboron moieties using ArBF_3K

1 结果与讨论

当开始进行N,O-螯合型络合物制备探索时,我们采用异喹啉-3-甲酸 **1a** 作为螯合配体来源,利用其与苯基三氟硼酸钾 **2a** 反应,希望可以在实现有效螯合的同时,将二苯基硼(BPh_2)单元引入到产物中,即生成目标

产物 **3a**, 其中,苯基三氟硼酸钾作为 BPh_2 的供体.

经过一系列条件的筛选,得到了该反应的最优条件:在3.0 equiv.锰单质、2.6 equiv.的对甲苯磺酰氯以及0.5 equiv.的碳酸钠存在下,以乙腈作为溶剂,将两种原料在130 °C下反应24 h,最终以80%的分离产率得到目标产物 **3a** (Table 1, Entry 1). 通过对所得产物晶体的X射线单晶衍射分析,明确证实**3a**含有四配位硼结构,且硼原子上连有两个苯基.在随后的对照实验中,我们发现锰和对甲苯磺酰氯在反应中起关键作用,缺少锰和对甲苯磺酰氯,都会导致反应无法进行(Table 1, Entries 2~3).若是减少对甲苯磺酰氯的量,目标产物的产率也会减少(Table 1, Entries 5~6);若是继续增大锰的量,产率反而会下降 (Table 1, Entry 7). 当没有碳酸钠的时候,该反应的产率仍然可以达到60% (Table 1, Entry 4),说明碱在该反应中起到一定促进作用,但不是反应的

表 1 生成四配位硼络合物 **3a** 的反应条件优化^a

Table 1 Optimization of reaction conditions for the preparation of tetracoordinated organoboron **3a**

Entry	Variations from the standard conditions	Yield ^b /%
1	None	80
2	Without Mn	N.R. ^c
3	Without TsCl	N.R. ^c
4	Without Na_2CO_3	60
5	TsCl (1.0 equiv.)	20
6	TsCl (2.0 equiv.)	50
7	Mn (4.0 equiv.)	20
8	DMF (2.0 mL) instead of CH_3CN (2.0 mL)	30
9	DMA (2.0 mL) instead of CH_3CN (2.0 mL)	40
10	DMSO (2.0 mL) instead of CH_3CN (2.0 mL)	N.R. ^c
11	NMP (2.0 mL) instead of CH_3CN (2.0 mL)	20
12	80 °C instead of 130 °C	10
13	110 °C instead of 130 °C	44
14	2a (4.0 equiv.)	65
15	2a (3.0 equiv.)	27

^a Reaction conditions: **1a** (0.15 mmol), **2a** (0.75 mmol, 5.0 equiv.), air, dry CH_3CN (2.0 mL), Mn (3.0 equiv.), TsCl (*p*-toluenesulfonyl chloride, 2.6 equiv.), Na_2CO_3 (0.5 equiv.), 130 °C, 24 h. DMF, *N,N*-dimethylformamide; DMA, *N,N*-dimethylacetamide; DMSO, dimethyl sulfoxide; NMP, *N*-methyl pyrrolidone. ^b Isolated yields. ^c N.R.: no reaction.

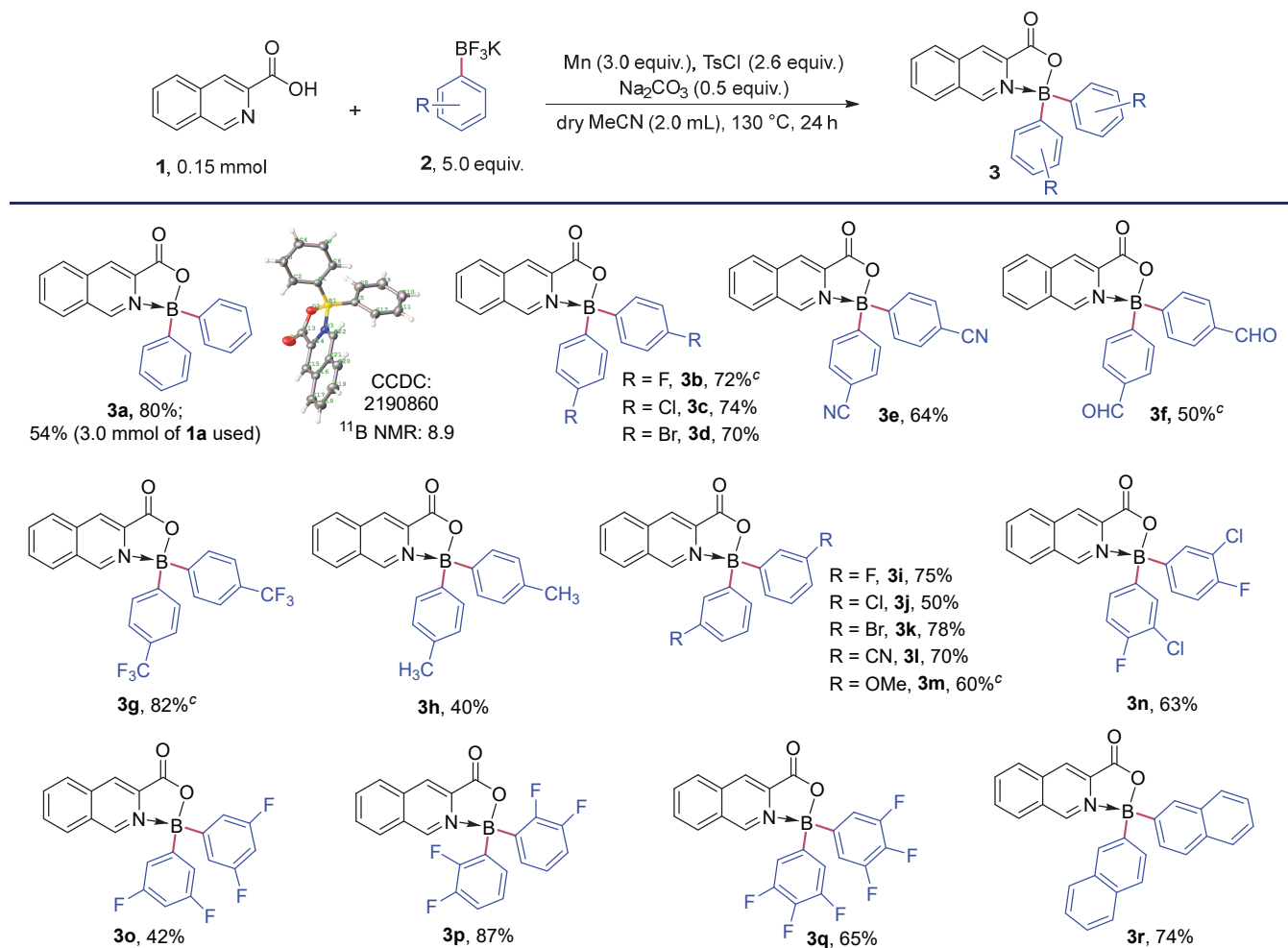
决定性因素. 溶剂对于反应也很重要, 若是将乙腈换成其他溶剂, 如常用的大极性非质子性溶剂 DMSO、DMF 等 (Table 1, Entries 8~11), 目标产物的产率也会大幅度减少或者不反应. 此外, 还对于反应温度进行了筛选, 当把反应温度降到 80 °C 或者 110 °C 时, 反应的产率也会急剧下降 (Table 1, Entries 12~13). 当苯基三氟硼酸钾 **2a** 的用量降到 4.0 和 3.0 equiv. 时, **3a** 分离产率分别降至 65% 和 27%, 说明反应液中高浓度的 **2a** 有利于产物的生成.

在获得了最优反应条件之后, 接下来探索了该反应的底物范围 (Table 2). 首先, 不管是对位还是间位取代的苯基三氟硼酸钾, 均可被用于该反应中. 结果表明, 当使用对位取代的苯基三氟硼酸钾时 (**3a**~**3h**), 吸电子基团所得到的产率 (**3j**, CF₃, 82%; **3e**, CN, 64%) 要大于给电子基团 (**3h**, CH₃, 40%). 对于间位取代的苯基三氟硼酸钾的反应, 不管是吸电子基团还是给电子基团, 产物的收率都可以达到中等 (**3i**~**3m**). 值得一提的是, 该过

程中, 对强碱性条件敏感的基团也可以很好地兼容, 如氰基、醛基, 说明该方法相对于传统的利用金属有机试剂引入 BPh₂ 结构的优势. 对位卤素取代 (**3b**~**3d**) 或间位卤素取代 (**3i**~**3k**) 的苯基三氟硼酸钾也可以很好地兼容反应条件, 以中等至良好的收率得到带有卤原子的产物, 其中, 氯代与溴代产物容易发生交叉偶联反应, 这有利于对所得产物进行进一步的修饰和改进. 二氟 (**3n**~**3o**) 和三氟 (**3q**) 取代的苯基三氟硼酸钾也可以中等至优秀的产率得到目标产物. 由于氟原子体积较小, 反应过程并未观察到明显的位阻效应. 最后, 当芳香环共轭体系增大时, 如使用萘基三氟硼酸钾作为原料, 可以得到 74% 的分离收率得到两个 β -萘基同时连在硼原子的产物 **3r**. 当使用 3.0 mmol **1a** 作为反应原料时, 其他试剂按照 Table 2 所示等比例扩大用量, 可以得到 0.55 g 反应产物 **3a**, 分离收率为 54%. 当前反应体系也存在一些局限: 当使用两种不同芳基氟硼酸钾作为反应中的芳基来源时, 无法高选择性地得到两种芳基取代的产品; N,O-螯

表 2 四配位有机硼络合物的底物范围表 ^{a,b}

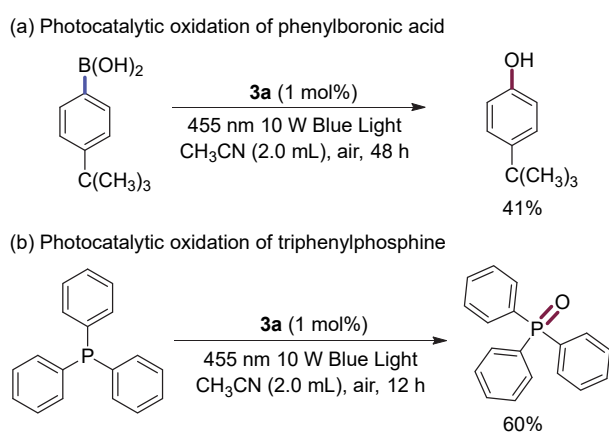
Table 2 Substrate scope of the preparation of tetracoordinated organoboron compounds



^a Reaction conditions: **1** (0.15 mmol), **2** (0.75 mmol, 5.0 equiv.), air, dry CH₃CN (2.0 mL), Mn (3.0 equiv.), TsCl (*p*-toluenesulfonyl, 2.6 equiv.), Na₂CO₃ (0.5 equiv.), 130 °C, 24 h. ^b Isolated yields. ^c 135 °C.

合支撑配体仅限于异喹啉-3-甲酸, 常见的吡啶-2-甲酸、喹啉-2-甲酸均无法有效参与反应。

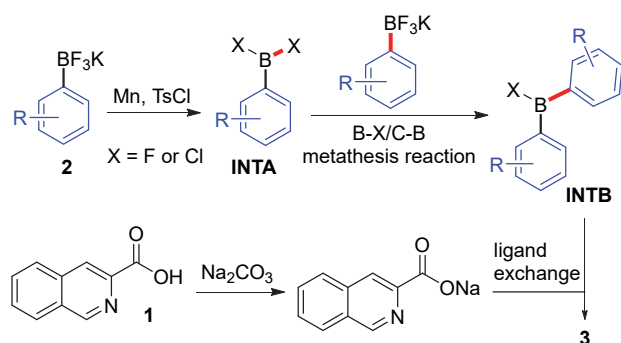
前期工作中, 我们发现所得 *N,N*-螯合型 *B,B*-双芳基络合物可以作为光催化剂促进光氧化反应的发生^[15,18-19]。因此, 使用化合物 **3a** 对所得 *N,O*-螯合型化合物进行了光催化性能测试。在未对反应条件进行优化的情况下, 直接使用先前 *N,N*-螯合型络合物光催化反应的最优反应条件, 可以发现两例光氧化反应均可顺利发生(Scheme 2)。其中, 对叔丁基苯硼酸可以 41% 分离收率被氧化为对叔丁基苯酚^[18], 三苯基膦则可以 60% 收率被氧化为三苯基氧膦, 说明该类化合物具有一定的光催化活性。



图式 2 **3a** 作为光催化剂的光氧化反应

Scheme 2 Application of **3a** as the photocatalyst in photooxidation reactions

根据文献调研^[12-14]提出了一条可能的反应路径(Scheme 3): 在锰和对甲苯磺酰氯的促进下, 芳基三氟硼酸钾盐生成了反应中间体 ArBX_2 。随后, 该中间体的 B-X 键与另一分子芳基三氟硼酸钾盐中 C-B 键发生复分解过程, 进而得到 Ar_2BX 。碳酸钠夺取异喹啉-3-甲酸中的质子, 使其变为酸根负离子, 并与 Ar_2BX 发生配体交换, 最终得到目标产物。



图式 3 可能的反应路径

Scheme 3 Proposed reaction pathway

综上所述, 我们利用芳基三氟硼酸钾作为二芳基硼结构单元的给体, 以异喹啉-3-羧酸作为螯合配体来源, 开发了一种制备 *N,O*-螯合的 *B,B*-双芳基四配位硼络合物的方法。该方法操作方便, 底物耐受性强, 官能团兼容性好。经过我们初步探究, 所得物质可以促进光催化氧化反应, 例如在蓝光下可以促进苯硼酸氧化为苯酚, 以及三苯基膦氧化为三苯基氧化膦的过程。在今后的工作中, 我们会继续探索该类型络合物的合成方法, 并探究其光催化应用。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

^1H NMR (400 MHz)和 ^{13}C NMR (101 MHz)采用 Bruker Ascend-400 MHz 核磁共振仪测定。柱层析使用青岛海洋化工生产的 200~300 目硅胶, 实验所用溶剂、试剂均为市售溶剂、试剂, 未经后续处理纯化。

3.2 实验方法

3.2.1 通用反应流程

以苯基三氟硼酸钾为例: 在干燥的耐压管中加入磁子, 然后加入异喹啉-3-甲酸(25.9 mg, 0.15 mmol)、苯基三氟硼酸钾(138.0 mg, 0.75 mmol)、Mn (24.7 mg, 0.45 mmol), 对甲苯磺酰氯(74.3 mg, 0.39 mmol)和 Na_2CO_3 (7.95 mg, 0.075 mmol), 以超干乙腈为反应溶剂, 130 $^\circ\text{C}$ 反应 24 h。反应完成并浓缩后, 利用柱层析(硅胶)纯化得到目标产物, 洗脱液为石油醚、乙酸乙酯和二氯甲烷。称量纯化后的产品计算收率, 并进行核磁共振氢谱、碳谱, 高分辨质谱, 红外光谱以及熔点等表征。

3.2.2 光催化苯硼酸氧化反应

将磁子放入经烘箱干燥的 25 mL 石英反应管, 然后向反应管中加入 4-叔丁基苯硼酸(35.6 mg, 0.20 mmol)和催化剂(0.7 mg, 0.002 mmol)。加入 2.0 mL 乙腈, 将反应管放入在底部装有蓝光 LED 灯片(10 W)的光化学平行反应器上。之后, 打开通气孔, 使反应管内部处于常压空气氛围, 然后以 1000 r/min 的转速搅拌反应混合物。接通循环冷凝水流, 打开光源开关, 使反应混合物保持在室温下照射反应 48 h。反应结束后, 取出反应管, 浓缩后, 粗品经柱层析(硅胶)纯化得到目标产物, 洗脱液为石油醚、乙酸乙酯。称量纯化后的产品计算收率, 并进行核磁共振氢谱、碳谱等表征。

3.2.3 光催化三苯基膦的反应

将磁子放入经烘箱干燥的 25 mL 石英反应管, 然后向反应管中加入原料三苯基膦(52.5 mg, 0.20 mmol)和光催化剂(0.7 mg, 0.002 mmol)。加入 2.0 mL 乙腈, 将反应管放入在底部装有蓝光 LED 灯片(10 W)的光化学平行

反应器上。之后,打开通气孔,使反应管内部处于常压空气氛围,然后以 1000 r/min 的转速搅拌反应混合物。接通循环冷凝水流,打开光源开关,使反应混合物保持在室温下照射反应 12 h。反应结束后,取出反应管,浓缩后,粗品经柱层析(硅胶)纯化得到目标产物,洗脱液为石油醚、乙酸乙酯。称量纯化后的产品计算收率,并进行氢谱、碳谱等表征。

3.2.4 产物的表征数据

本文所合成的络合物除了苯酚和三苯基氧化膦,其余均为未知络合物。

((二苯基硼烷)氧基)(异喹啉-3-基)甲酮(**3a**): 40.4 mg, 产率 80%。白色固体, m.p. 255.2~257.1 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.30 (s, 1H), 8.75 (s, 1H), 8.22 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 8.09~8.04 (td, $J=7.8$, 1.0 Hz, 1H), 7.97~7.91 (td, $J=7.8$ Hz, 1.0 Hz, 1H), 7.45 (dd, $J=7.4$, 1.8 Hz, 4H), 7.32~7.21 (m, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 164.4, 145.5, 137.5, 136.1, 135.3, 132.3, 131.9, 129.6, 129.3, 128.9, 127.8, 127.5, 123.0; IR (KBr) ν : 3433, 3072, 1740, 1431, 1286, 1149, 1020, 770, 703 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{BNO}_2$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 338.1347, found 338.1348.

((双(4-氟苯基)硼烷基)氧基)(异喹啉-3-基)甲酮(**3b**): 40.2 mg, 产率 72%。白色固体, m.p. 239.2~240.9 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.24 (s, 1H), 8.79 (s, 1H), 8.26 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 8.12 (td, $J=7.6$, 1.0 Hz, 1H), 8.03~7.97 (td, $J=7.6$, 1.0 Hz, 1H), 7.41~7.33 (m, 4H), 7.00~6.91 (m, 4H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 164.0, 162.8 (d, $J=244$ Hz), 145.4, 137.6, 136.0, 135.5, 133.9 (d, $J=7.3$ Hz), 132.0, 129.6, 129.3, 129.0, 123.2, 114.7 (d, $J=19.4$ Hz); ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -115.07; IR (KBr) ν : 3442, 3031, 1751, 1591, 1502, 1473, 1290, 1195, 1163, 827, 767 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{BF}_2\text{NO}_2$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 374.1158, found 374.1161.

((双(4-氯苯基)硼烷基)氧基)(异喹啉-3-基)甲酮(**3c**): 44.9 mg, 产率 74%。白色固体, m.p. 297.7~300.2 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 10.15 (s, 1H), 9.11 (s, 1H), 8.60 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.52 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 8.23 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 8.10 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.35 (dd, $J=24.0$, 8.4 Hz, 8H); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 164.3, 147.9, 137.6, 136.2, 134.6, 134.2, 132.6, 130.7, 129.9, 129.5, 128.0, 124.1; IR (KBr) ν : 3440, 3033, 1747, 1485, 1290, 1087, 1012, 887, 821 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{BCl}_2\text{NO}_2$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 406.0567, found 406.0567.

((双(4-溴苯基)硼烷基)氧基)(异喹啉-3-基)甲酮(**3d**):

51.7 mg, 产率 70%。白色固体, m.p. 297.5~299.5 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 10.14 (s, 1H), 9.11 (s, 1H), 8.60 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 8.52 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.24 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 8.11 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.46 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 7.32 (d, $J=8.0$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 164.3, 147.9, 137.6, 136.2, 134.6, 132.6, 130.9, 130.7, 129.9, 129.5, 124.1, 121.4; IR (KBr) ν : 3433, 2918, 1749, 1473, 1290, 1008, 885, 810 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{BBr}_2\text{NO}_2$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 493.9557, found 493.9553.

4,4'-(((异喹啉-3-羰基)氧基)硼烷二基)二苄腈(**3e**): 37.1 mg, 产率 64%。白色固体, m.p. 298.1~299.9 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 10.27 (s, 1H), 9.14 (s, 1H), 8.60 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 8.53 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.29~8.22 (m, 1H), 8.16~8.07 (m, 1H), 7.73 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 7.58 (d, $J=8.4$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 164.2, 148.2, 137.7, 136.4, 134.4, 133.0, 132.7, 131.7, 130.8, 130.0, 129.5, 124.4, 119.7, 110.5; IR (KBr) ν : 3417, 3049, 2921, 2233, 1718, 1593, 1506, 1267, 1172, 892, 746 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{BN}_3\text{O}_2$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 388.1251, found 388.1252.

4,4'-(((异喹啉-3-羰基)氧基)硼烷二基)二苯甲醛(**3f**): 29.4 mg, 产率 50%。白色固体, m.p. 252.4~253.5 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 10.30 (s, 1H), 9.98 (s, 2H), 9.15 (s, 1H), 8.64 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.54 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 8.25 (m, 1H), 8.12 (m, 1H), 7.82 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 7.66 (d, $J=8.0$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 193.7, 164.3, 148.1, 137.7, 136.3, 135.8, 134.5, 132.8, 132.7, 130.8, 130.0, 129.5, 129.1, 124.3; IR (KBr) ν : 3454, 2920, 2850, 1737, 1691, 1600, 1292, 1217, 810 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{BNO}_4$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 394.1245, found 394.1241.

((双(4-(三氟甲基)苯基)硼烷基)氧基)(异喹啉-3-基)甲酮(**3g**): 58.2 mg, 产率 82%。白色固体, m.p. 224.8~227.7 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.32 (s, 1H), 8.83 (s, 1H), 8.35~8.27 (t, $J=9.4$ Hz, 2H), 8.17~8.11 (td, $J=7.6$, 1.0 Hz, 1H), 8.04~7.98 (m, 1H), 7.52 (s, 8H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 164.0, 145.5, 137.6, 135.9, 135.6, 132.3, 129.7 (q, $J=32.5$), 129.7, 129.4, 129.1, 124.5 (q, $J=3.7$), 124.4 (d, $J=273.0$), 123.6; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -62.55; IR (KBr) ν : 3448, 3037, 2927, 1741, 1612, 1475, 1400, 1326, 1118, 1066, 1015, 827, 767 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{BF}_6\text{NO}_2$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 474.1095, found 474.1097.

((二对甲苯基硼烷基)氧基)(异喹啉-3-基)甲酮(**3h**):

21.9 mg, 产率 40%. 白色固体, m.p. 258.1~260.5 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.29 (s, 1H), 8.75 (s, 1H), 8.22 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 8.10~8.05 (m, 1H), 7.98~7.93 (m, 1H), 7.35 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.11 (d, $J=7.6$ Hz, 4H), 2.31 (s, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 164.3, 145.4, 137.5, 137.0, 136.3, 135.1, 134.9, 132.4, 131.7, 129.5, 129.3, 128.5, 122.9, 21.3; IR (KBr) ν : 3458, 3035, 2920, 1743, 1610, 1473, 1240, 1147, 939, 891, 811, 781 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{BNO}_2$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 366.1659, found 366.1664.

((双(3-氟苯基)硼烷基)氧基)(异喹啉-3-基)甲酮(**3i**): 41.9 mg, 产率 75%. 白色固体, m.p. 183.3~185.1 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.30 (s, 1H), 8.79 (s, 1H), 8.28 (dd, $J=14.0$, 8.4 Hz, 2H), 8.12 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 8.00 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.22 (m, 4H), 7.09 (dd, $J=10.0$, 1.6 Hz, 2H), 6.97~6.83 (m, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 164.0, 162.8 (d, $J=244$ Hz), 145.5, 137.6, 135.7, 135.7, 132.2, 129.8, 129.5 (d, $J=7.3$), 129.3, 129.0, 127.6 (d, $J=2.6$ Hz), 123.4, 119.4 (d, $J=18.6$ Hz), 114.5 (d, $J=21.0$); ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -114.00; IR (KBr) ν : 3446, 3055, 1739, 1575, 1481, 1413, 1290, 1242, 1149, 1028, 777, 730 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{BF}_2\text{NO}_2$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 374.1158, found 374.1161.

((双(3-氯苯基)硼烷基)氧基)(异喹啉-3-基)甲酮(**3j**): 30.4 mg, 产率 50%. 白色固体, m.p. 197.5~198.3 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 10.31 (s, 1H), 9.15 (s, 1H), 8.66 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.54 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.25 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 8.13 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.50~7.19 (m, 8H); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 164.3, 148.0, 137.6, 136.1, 134.5, 133.4, 132.6, 131.8, 130.8, 130.1, 130.0, 129.5, 127.6, 124.2; IR (KBr) ν : 3450, 3043, 1737, 1558, 1473, 1398, 1294, 1242, 1197, 1157, 1026, 792, 713 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{BCl}_2\text{NO}_2$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 406.0567, found 406.0560.

((双(3-溴苯基)硼烷基)氧基)(异喹啉-3-基)甲酮(**3k**): 57.8 mg, 产率 78%. 白色固体, m.p. 227.6~230.5 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.27 (s, 1H), 8.79 (s, 1H), 8.30 (dd, $J=15.8$, 8.2 Hz, 2H), 8.17~8.09 (td, $J=7.6$, 1.0 Hz, 1H), 8.03 (m, 1H), 7.51~7.48 (m, 2H), 7.41~7.31 (m, 4H), 7.16 (t, $J=7.6$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 163.9, 145.4, 137.7, 135.8, 135.7, 134.7, 132.2, 130.7, 129.8, 129.7, 129.4, 129.1, 123.4, 122.9; IR (KBr) ν : 3454, 3047, 1737, 1552, 1471, 1390, 1290, 1240, 1153, 1026, 946, 786, 705 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{NO}_2$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 495.9537, found 495.9537.

3,3'-(((异喹啉-3-羰基)氧基)硼烷二基)二苄腈(**3l**): 40.6 mg, 产率 70%. 白色固体, m.p. 247.5~248.9 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 10.30 (s, 1H), 9.12 (s, 1H), 8.55 (dd, $J=25.4$, 8.2 Hz, 2H), 8.27~8.06 (m, 2H), 7.79 (s, 2H), 7.72 (m, 4H), 7.49 (t, $J=7.8$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 164.3, 148.2, 137.7, 137.1, 136.2, 135.6, 134.5, 132.6, 131.5, 130.8, 130.1, 129.5, 129.2, 124.4, 119.9, 111.3; IR (KBr) ν : 3444, 3058, 2923, 2223, 1741, 1479, 1402, 1288, 1242, 1147, 1031, 964, 788, 767 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{BN}_3\text{O}_2$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 388.1252, found 388.1245.

((双(3-甲氧基苯基)硼烷基)氧基)(异喹啉-3-基)甲酮(**3m**): 35.7 mg, 产率 60%. 白色固体, m.p. 199.8~202.1 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.88 (s, 1H), 8.65 (s, 1H), 8.15 (dd, $J=17.6$, 8.4 Hz, 2H), 8.04~7.97 (m, 1H), 7.89~7.84 (m, 1H), 7.53 (dd, $J=7.2$, 1.8 Hz, 2H), 7.26 (m, 2H), 6.93 (m, 2H), 6.79 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 3.55 (s, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 165.0, 162.4, 148.0, 138.0, 137.1, 136.0, 134.5, 130.9, 129.7, 128.8, 128.6, 128.5, 120.9, 120.7, 110.0, 54.8; IR (KBr) ν : 3454, 3039, 2933, 2833, 1733, 1571, 1475, 1415, 1286, 1238, 1026, 775 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{BNO}_4$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 398.1558, found 398.1561.

((双(3-氯-4-氟苯基)硼烷基)氧基)(异喹啉-3-基)甲酮(**3n**): 41.7 mg, 产率 63%. 白色固体, m.p. 178.4~180.8 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 10.24 (s, 1H), 9.09 (s, 1H), 8.54 (dd, $J=26.4$, 8.0 Hz, 2H), 8.31~8.02 (m, 2H), 7.46 (dd, $J=8.0$, 1.6 Hz, 2H), 7.31 (m, 4H); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 164.2, 157.3 (d, $J=246$ Hz), 148.1, 137.7, 136.2, 134.5, 134.0, 132.9 (d, $J=6.9$ Hz), 132.6, 132.6, 130.7, 130.0, 129.5, 124.3, 119.4 (d, $J=16.4$ Hz), 116.7 (d, $J=19.3$ Hz); ^{19}F NMR (376 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : -118.51; IR (KBr) ν : 3442, 3039, 2923, 2833, 1739, 1569, 1473, 1417, 1286, 1238, 1026, 954, 773, 727 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{BCl}_2\text{F}_2\text{NO}_2$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 442.0379, found 442.0373.

((双(3,5-二氟苯基)硼烷基)氧基)(异喹啉-3-基)甲酮(**3o**): 25.8 mg, 产率 42%. 白色固体, m.p. 195.8~199.3 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.27 (s, 1H), 8.82 (s, 1H), 8.34 (dd, $J=21.0$, 8.2 Hz, 2H), 8.22~8.12 (m, 1H), 8.06 (m, 1H), 6.93~6.82 (m, 4H), 6.74~6.62 (m, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 163.7, 163.0 (dd, $J=248$ Hz, 11.2 Hz), 145.5, 137.8, 136.0, 135.4, 132.5, 129.9, 129.4, 129.1, 123.7, 114.1 (dd, $J=16.4$, 5.4 Hz), 103.0 (t, $J=25.3$); ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -

110.50; IR (KBr) ν : 3450, 3057, 2931, 1741, 1585, 1413, 1292, 1114, 964, 862, 781, 727 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{BF}_4\text{NO}_2$ ($\text{M}+\text{H}$)⁺ 410.0970, found 410.0963.

((双(2, 3- 二氟苯基)硼烷基)氧基)(异喹啉-3-基)甲酮(**3p**): 53.4 mg, 产率 87%. 白色固体, m.p. 249.2~250.3 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.95 (s, 1H), 9.17 (s, 1H), 8.73 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.56 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 8.32~8.24 (m, 1H), 8.16~8.09 (m, 1H), 7.42~7.29 (m, 2H), 7.12~6.98 (m, 4H); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 166.0 (dd, $J=244$ Hz, 13.0 Hz), 164.1, 166.3 (dd, $J=244$ Hz, 13.0 Hz), 148.6, 137.0, 136.3, 136.2 (dd, $J=21.7$, 12.1 Hz), 134.9, 132.5, 131.2, 129.7, 129.4, 123.9, 111.4 (dd, $J=19.5$, 2.9 Hz), 103.8 (dd, $J=24.6$, 30.0 Hz); ^{19}F NMR (376 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : -101.54 (d, $J=8.6$ Hz), -111.41 (d, $J=8.6$ Hz); IR (KBr) ν : 3450, 3053, 1741, 1602, 1492, 1406, 1303, 1236, 1087, 968, 858, 767 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{BF}_4\text{NO}_2$ ($\text{M}+\text{H}$)⁺ 410.0970, found 410.0973.

((双(3,4,5-三氟苯基)硼烷基)氧基)(异喹啉-3-基)甲酮(**3q**): 43.3 mg, 产率 65%. 白色固体, m.p. 254.7~256.5 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, $\text{Acetone}-d_6$) δ : 10.76 (s, 1H), 9.62 (s, 1H), 9.20 (dd, $J=20.6$, 8.2 Hz, 2H), 8.89 (m, 1H), 8.76 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.83~7.70 (m, 4H); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{Acetone}-d_6$) δ : 163.2, 150.8 (d, $J=249$ Hz), 147.5, 138.7 (d, $J=247$ Hz), 138.0, 135.9, 134.9, 132.2, 130.4, 130.1, 129.1, 123.9, 115.6 (dd, $J=13.8$, 4.5 Hz); ^{19}F NMR (376 MHz, $\text{Acetone}-d_6$) δ : -137.93 (d, $J=19.6$ Hz), -165.54~-165.72 (m); IR (KBr) ν : 3450, 3047, 1737, 1558, 1473, 1396, 1294, 1242, 1155, 1028, 952, 794, 715, 713.623 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{BF}_6\text{NO}_2$ ($\text{M}+\text{H}$)⁺ 446.0782, found 446.0779.

((二(萘-2-基)硼烷基)氧基)(异喹啉-3-基)甲酮(**3r**): 48.5 mg, 产率 74%. 白色固体, m.p. 277.1~278.6 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.38 (s, 1H), 8.77 (s, 1H), 8.20 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 8.05 (t, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.96~7.88 (m, 3H), 7.80~7.67 (m, 6H), 7.59 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.39 (t, $J=3.8$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 164.4, 145.6, 137.6, 136.2, 135.3, 133.3, 133.1, 131.9, 130.0, 129.6, 129.3, 129.0, 128.1, 128.0, 127.1, 125.6, 123.2; IR (KBr) ν : 3448, 3049, 1747, 1471, 1271, 1110, 1028, 781 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{BNO}_2$ ($\text{M}+$

H)⁺ 438.1659, found 438.1664.

4-(叔丁基)苯酚: 12.2 mg, 产率 41%. 白色固体, m.p. 97~101 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.25 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 6.77 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 1.29 (s, 9H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 153.1, 143.5, 126.4, 114.8, 34.1, 31.6.

三苯基氧化膦: 39.9 mg, 产率 60%. 白色固体, m.p. 150~157 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.67 (m, 2H), 7.57~7.49 (m, 1H), 7.45 (m, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 133.1, 132.0 (dd, $J=14.2$, 6.3 Hz), 128.5 (d, $J=12.1$ Hz); ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ : 29.08.

辅助材料(Supporting Information) 目标化合物的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱图. 这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Vidyasagar, C. C.; Muñoz Flores, B. M.; Jiménez-Pérez, V. M.; Gurubasavaraj, P. M. *Mater. Today Chem.* **2019**, *11*, 133.
- [2] Li, D.; Zhang, H.; Wang, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8416.
- [3] Huang, Z.; Wang, S.; Dewhurst, R. D.; Ignat'ev, N. V.; Finze, M.; Braunschweig, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8800.
- [4] Møllerup, S. K.; Wang, S. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3537.
- [5] Loudet, A.; Burgess, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891.
- [6] Yang, T.; Tang, N.; Wan, Q.; Yin, S.-F.; Qiu, R. *Molecules* **2021**, *26*, 1401.
- [7] Guan, C.; Huang, L.; Ren, C.; Zou, G. *Org. Process Res. Dev.* **2018**, *22*, 824.
- [8] Marciasini, L.; Cacciuto, B.; Vaultier, M.; Pucheault, M. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3532.
- [9] Pais, V. F.; Ramírez-López, P.; Romero-Arenas, A.; Collado, D.; Nájera, F.; Pérez-Inestrosa, E.; Fernández, R.; Lassaletta, J. M.; Ros, A.; Pischel, U. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 9605.
- [10] Más-Montoya, M.; Usea, L.; Espinosa Ferao, A.; Montenegro, M. F.; Ramírez de Arellano, C.; Tárraga, A.; Rodríguez-López, J. N.; Curiel, D. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3296.
- [11] Fu, Y.; Qiu, F.; Zhang, F.; Mai, Y.; Wang, Y.; Fu, S.; Tang, R.; Zhuang, X.; Feng, X. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5298.
- [12] Yang, K.; Zhang, G.; Song, Q. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 7666.
- [13] Wang, Z.; Cheng, C.; Kang, Z.; Miao, W.; Liu, Q.; Wang, H.; Hao, E. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 2732.
- [14] Sawazaki, T.; Shimizu, Y.; Oisaki, K.; Sohma, Y.; Kanai, M. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7767.
- [15] Zu, W.; Day, C.; Wei, L.; Jia, X.; Xu, L. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 8273.
- [16] Ding, S.; Zu, W.; Miao, Z.; Xu, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 812 (in Chinese).
(丁思懿, 祖维赛, 苗宗成, 徐亮, 有机化学, **2022**, *42*, 812.)
- [17] You, G.; Xu, L.; Wei, Y. *Front. Chem.* **2022**, *10*, DOI: 10.3389/fchem.2022.856832.
- [18] Wei, L.; Zhang, J.; Xu, L. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 13894.
- [19] Wei, L.; Wei, Y.; Zhang, J.; Xu, L. *Green Chem.* **2021**, *23*, 4446.

(Li, L.)