

三芳基碳正离子在有机合成中的应用

李路瑶^a 贺忠文^a 张振国^a 贾振华^{*,a,b} 罗德平^{*,a,b}^(^a 河南工业大学前沿交叉科学与技术学院 郑州 450001)^(^b 南洋理工大学物理与数学科学学院 化学与生物化学系 新加坡 637371)

摘要 三芳基碳正离子作为一种优异的路易斯酸,其最低空分子轨道(LUMO)轨道能级较低,易接受一对电子,被广泛应用于合成转化中,是重要的试剂和催化剂.近年来,三芳基碳正离子在有机合成中主要被用作催化剂、预催化剂、共催化剂和添加剂.此外,三芳基碳正离子作为关键中间体,可以成功应用于四芳基甲烷的合成.综述了近年来三芳基碳正离子在有机合成中的应用进展,并总结了三芳基碳正离子在有机合成中的多种功能作用,希望引起广泛的关注.

关键词 三芳基碳正离子; 催化剂; 有机合成; 无金属

Application of Triaryl Carbenium in Organic Synthesis

Li, Luyao^a He, Zhongwen^a Zhang, Zhenguo^a Jia, Zhenhua^{*,a,b} Loh, Teck-Peng^{*,a,b}^(^a College of Advanced Interdisciplinary Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001)^(^b Division of Chemistry and Biological Chemistry, School of Physical and Mathematical Sciences, Nanyang Technological University, Singapore 637371)

Abstract Triaryl carbenium, known as an exceptional Lewis acid, possesses a low-lying lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) that readily accepts an electron pair, which was widely used in synthetic transformations serving as reagent or catalyst. Over the past decade, triaryl carbenium has been used as catalyst, pre-catalyst, co-catalyst and additive in organic synthesis. Moreover, triaryl carbenium as a key intermediate approached to the successful synthesis of tetra-arylmethane. In this review, the application progress of triaryl carbenium in organic synthesis in recent years is summarized, and its diverse functional roles in organic synthesis are summarized, hoping to attract widespread attention.

Keywords triaryl carbenium; catalysis; organic synthesis; metal-free

由于三芳基甲基中心具有空间稳定性和电子稳定性,因此可以在自由基、阴离子或阳离子状态下进行研究,而阳离子状态被认为是最稳定的模式.三芳基碳正离子([Ar₃C]⁺[X]⁻)是1901年由Norris, Kehrman和Wentzel首先发现的^[1],在有机化学中起着重要的作用,它们不仅是最早被发现的碳氢化合物离子,而且还是许多有机合成转化的重要中间体.三芳基碳正离子最低空分子轨道(LUMO)轨道能级较低,可以接受一对电子,是一种优异的路易斯酸,因此无论反应机理的研究,还是在有机合成转化,三芳基碳正离子在催化攫氢反应中应用最广泛.本文根据三芳基碳正离子在有机反应中的功能进行分类,系统总结了近十年来三芳基碳正离子在有机合成中的应用进展.

1 三芳基碳正离子作为催化剂在有机合成中的应用

路易斯酸催化剂主要以过渡金属为主,如锌、铝、锡、镁和钛等相应的盐,而三苯基碳正离子作为一种优异的路易斯酸具有无金属的特点,而且容易制备,但很少被应用于催化有机转化.尽管20世纪80年代Mukaiyama等^[2]首次报道了三苯基碳正离子对催化Aldol反应,但三芳基碳正离子在催化有机转化中的应用依然未受到广泛地关注.近年来随着绿色化学的发展,无金属催化引起人们更多的重视^[3-9],因此离子对催化有机转化也得以迅速发展.

Franzén课题组^[10]在三苯基碳正离子对(Tr⁺X⁻)催化反应方面做出了重要的贡献.2014年,他们发现使用一

* Corresponding authors. E-mail: iaszjhjia@njtech.edu.cn; teckpeng@ntu.edu.sg

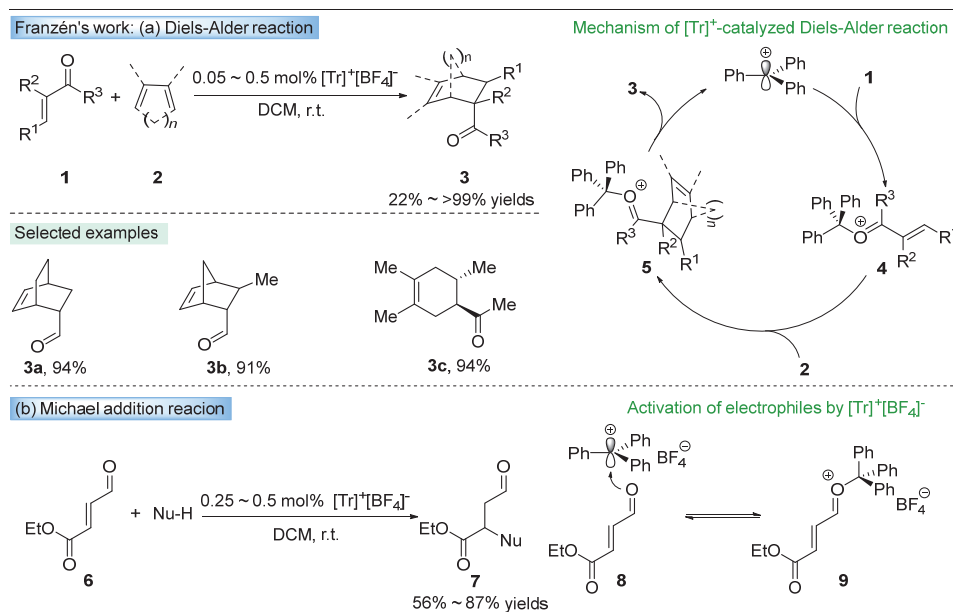
Received August 9, 2023; revised October 8, 2023; published online October 30, 2023.

Project supported by the Start-Up Grant of Henan University of Technology (No. 31401503).

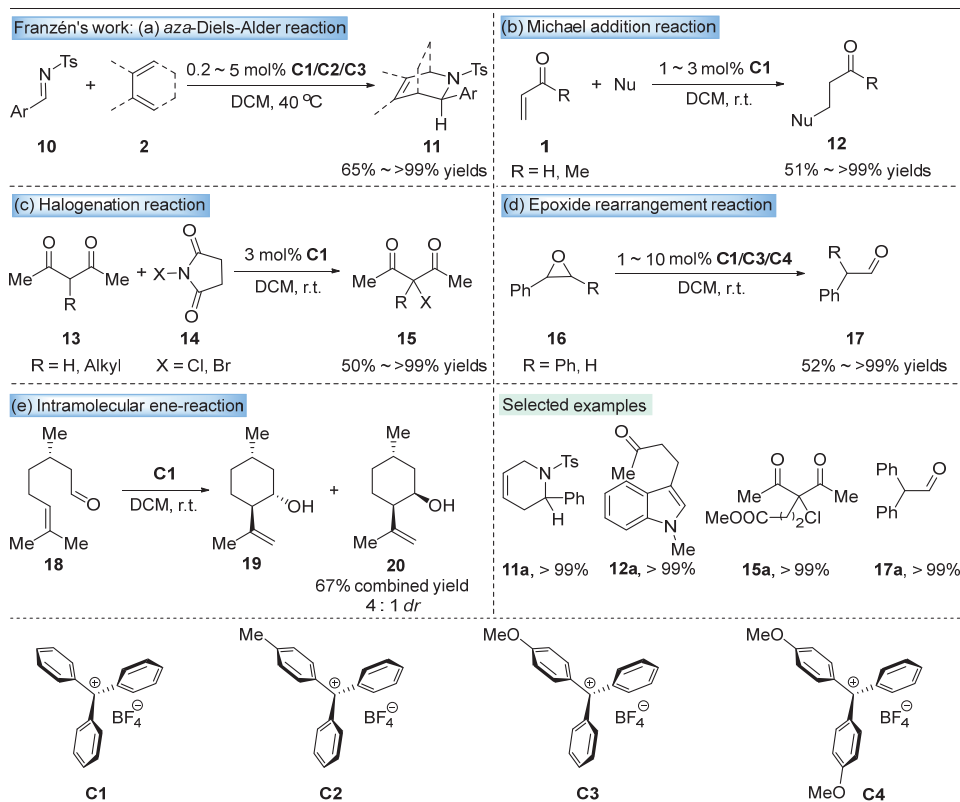
河南工业大学高层次人才科研启动基金(No. 31401503)资助项目.

种稳定且易获得的三苯基碳正离子对 $[\text{Tr}]^+[\text{BF}_4]^-$ 作为催化剂,可以有效实现共轭双烯和亲双烯体化合物之间的Diels-Alder反应(Scheme 1a),研究表明改变芳基上的取代基可以改变三芳基碳正离子的电子性质,并以此来调节催化剂的路易斯酸性,从而控制反应效率.而且,该

催化剂也可以用于催化 Michael 加成反应(Scheme 1b).随后该课题组^[11]又进一步拓展了三芳基碳正离子催化有机转化的应用范围,他们发现三芳基碳正离子作为高效的路易斯酸催化剂可以催化 *aza*-Diels-Alder、共轭加成、卤化、环氧化物重排以及分子内烯反应(Scheme 2).



图式 1 $[\text{Tr}]^+[\text{BF}_4]^-$ 催化狄尔斯-阿尔德反应和迈克尔加成反应^[10]
Scheme 1 $[\text{Tr}]^+[\text{BF}_4]^-$ -catalyzed Diels-Alder and Michael addition reactions^[10]



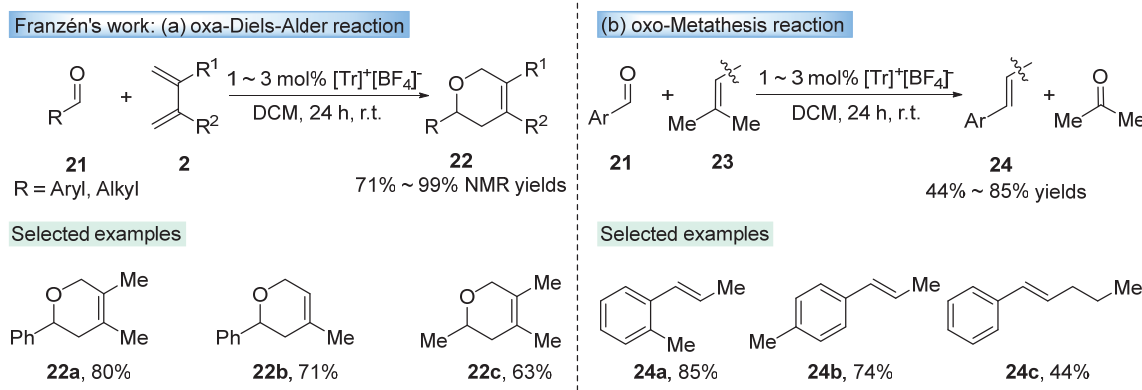
图式 2 Franzén 课题组 $[\text{Tr}]^+[\text{BF}_4]^-$ 催化有机转化^[11]
Scheme 2 Franzén's $[\text{Tr}]^+[\text{BF}_4]^-$ -catalyzed organic transformations^[11]

同时, 他们^[12]也探究了三苯基碳正离子对 $[\text{Tr}]^+[\text{BF}_4]^-$ 催化未活化烯烃参与的 oxa-Diels-Alder 反应 (Scheme 3a), 在温和的反应条件下, 使用较低负载量的催化剂催化未活化的共轭双烯与醛类之间的 oxa-Diels-Alder 反应, 可以高效制备一系列 3,6-二氢吡喃衍生物. 与大多数先前报道的策略不同, 该方法不需要使用预先活化的底物, 既不需要缺电子醛也不需要富电子双烯. 此外, 该课题组^[13]还开发了三苯基碳正离子对催化羰基化合物与烯烃之间的氧杂复分解反应 (Scheme 3b). 该反应以 $[\text{Tr}]^+[\text{BF}_4]^-$ 作为催化剂, 实现了未活化烯烃与芳香醛之间的复分解反应, 以 44%~85% 的产率得到反式 β -烷基苯乙烯衍生物, 副产物为丙酮.

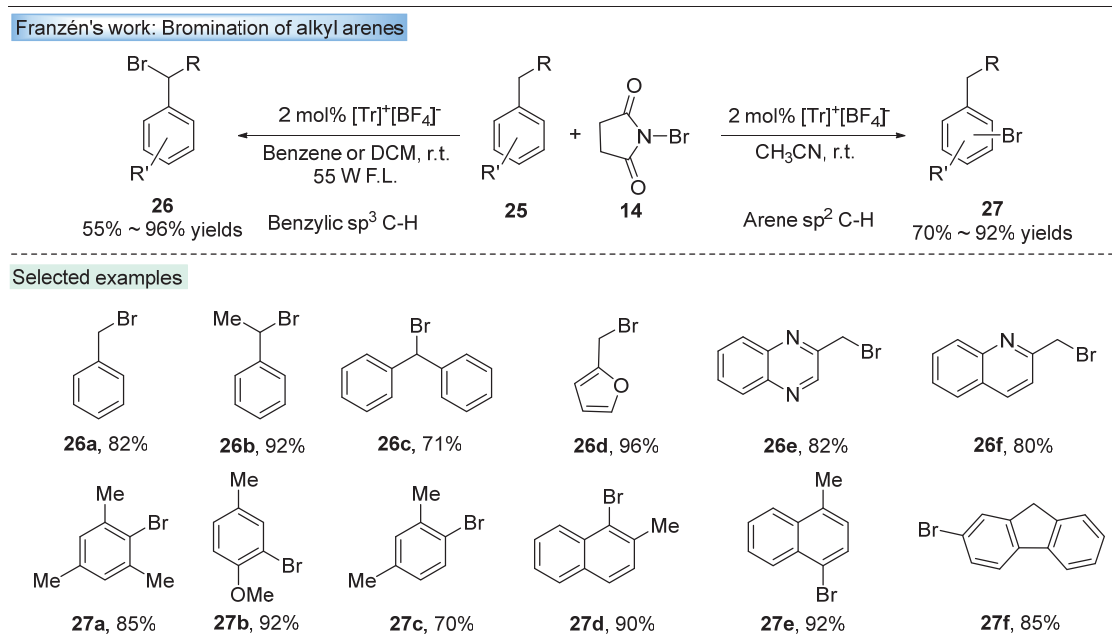
2018 年, Franzén 课题组^[14]报道了光诱导三苯基碳正离子催化芳烃苄位溴化反应, 该方法在温和的反应条

件下进行, 催化剂负载量低, 而且避免了使用有毒的自由基引发剂 (Scheme 4). 无论缺电子还是富电子芳烃, 均以良好至优异的产率得到 α -溴芳烃. 此外, 对于活化和弱活化的芳烃, 三苯基碳正离子也是一种有效的路易斯酸催化剂, 用于激活 *N*-溴代丁二酰亚胺, 实现芳基的亲电取代反应. 在该催化策略中, 可以通过简单地改变反应溶剂, 实现苄位 sp^3 碳氢键和芳烃 sp^2 碳氢键之间的选择性切换.

此外, 吕健课题组也报道一系列三苯基碳正离子对 $[\text{Tr}]^+[\text{BF}_4]^-$ 催化有机转化的方法. 2019 年, 该课题组^[15]以三苯基碳正离子对 $[\text{Tr}]^+[\text{BF}_4]^-$ 作为路易斯酸催化剂, 实现了 α -烷基重氮乙酸酯的 1,2-氢迁移反应, 该方法能够以良好的产率, 高选择性地得到 (*Z*)- α,β -不饱和酯, 研究表明 $[\text{Tr}]^+[\text{BF}_4]^-$ 在 α -烷基重氮乙酸酯与醛之间的



图式 3 $[\text{Tr}]^+[\text{BF}_4]^-$ 催化氧杂狄尔斯-阿尔德反应和氧杂复分解反应^[12-13]
Scheme 3 $[\text{Tr}]^+[\text{BF}_4]^-$ -catalyzed oxa-Diels-Alder and oxo-Metathesis reactions^[12-13]

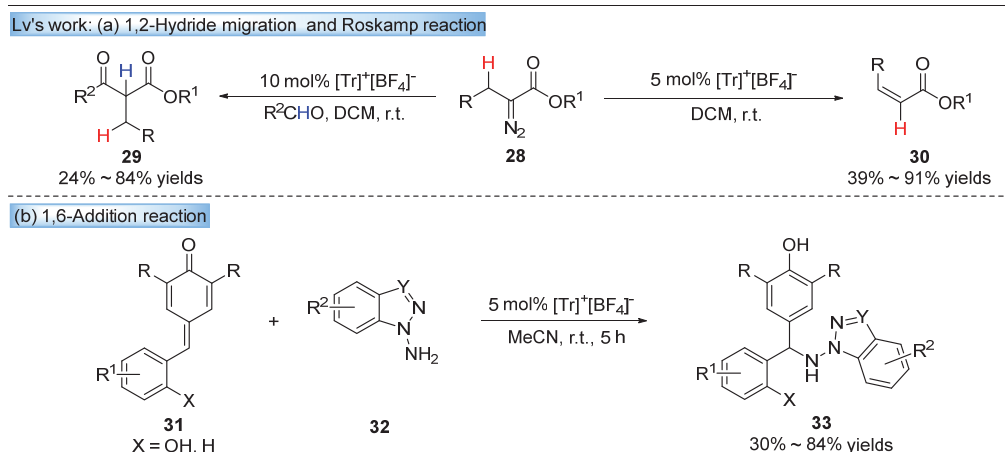


图式 4 $[\text{Tr}]^+[\text{BF}_4]^-$ 催化芳烃溴代反应^[14]
Scheme 4 $[\text{Tr}]^+[\text{BF}_4]^-$ -catalyzed bromination of arenes^[14]

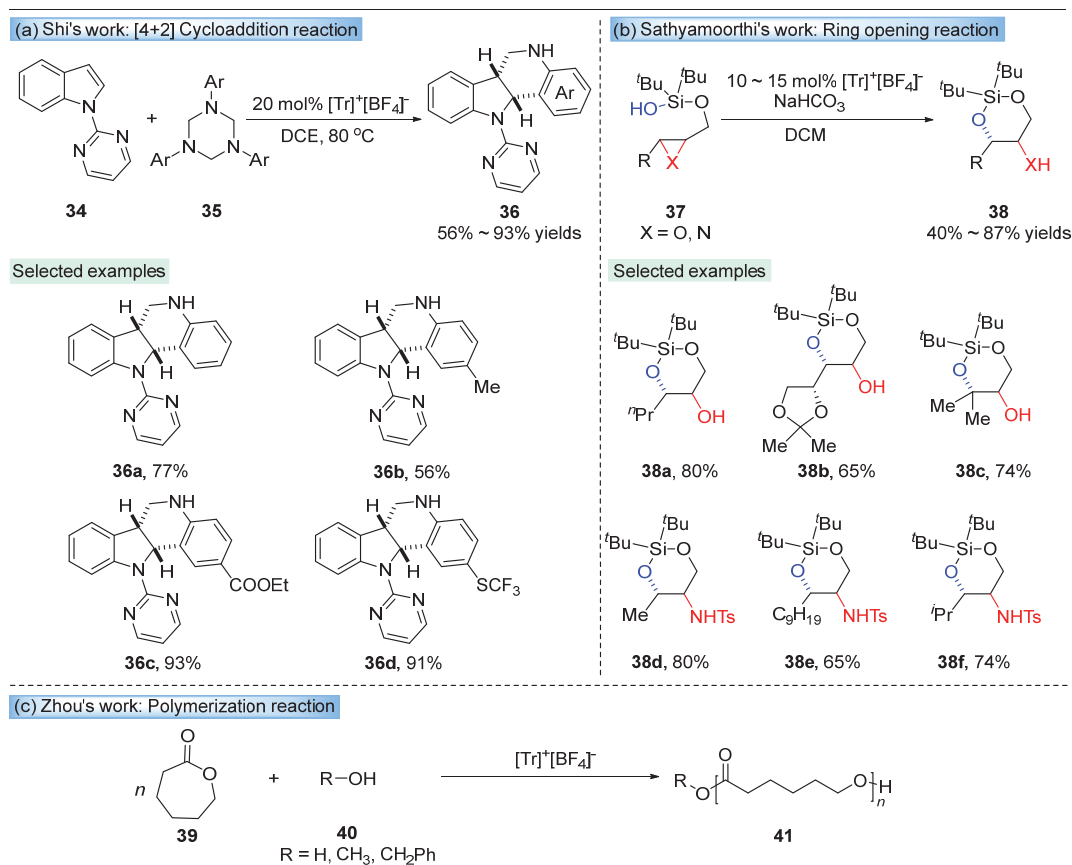
Roskamp 反应中同样表现出良好的催化性能, 均以较好的收率得到 α -支链 β -酮羧基化合物(Scheme 5a). 2022 年, 他们^[16]以 $[\text{Tr}]^+[\text{BF}_4]^-$ 作为催化剂, 实现了 1-氨基苯并三唑与对亚甲基苯醌(*p*-QMs)之间的 1,6-加成反应, 得到一系列二芳基甲胺类化合物(Scheme 5b).

$[\text{Tr}]^+[\text{BF}_4]^-$ 作为一种绿色安全的非金属催化剂, 可以避免产物中的金属残留, 因此其催化有机转化受到广

泛的关注. 2020 年, 施敏课题组^[17]报道了 $[\text{Tr}]^+[\text{BF}_4]^-$ 催化吡啶与三芳基六氢三嗪之间的[4+2]环加成反应(Scheme 6a), 该方法在温和条件下以较高的产率得到四氢吡啶[3,2-*c*]喹啉. 2022 年, Sathyamoorthi 课题组^[18-19]开发了 $[\text{Tr}]^+[\text{BF}_4]^-$ 催化环氧化合物、氮杂环丙烷的开环反应(Scheme 6b). 2023 年, 周永丰课题组^[20]在温和条件下实现了 $[\text{Tr}]^+[\text{BF}_4]^-$ 催化 ε -己内酯开环聚合反应, 初步



图式 5 $[\text{Tr}]^+[\text{BF}_4]^-$ 催化 1,2-氢迁移和 1,6-加成反应^[15-16]
Scheme 5 $[\text{Tr}]^+[\text{BF}_4]^-$ -catalyzed 1,2-hydride migration and 1,6-addition reactions^[15-16]



图式 6 $[\text{Tr}]^+[\text{BF}_4]^-$ 催化环加成和开环反应^[17-20]
Scheme 6 $[\text{Tr}]^+[\text{BF}_4]^-$ -catalyzed cycloaddition and ring-opening reactions^[17-20]

机理实验研究表明该聚合反应可能是由体系中的醇或水引发的(Scheme 6c).

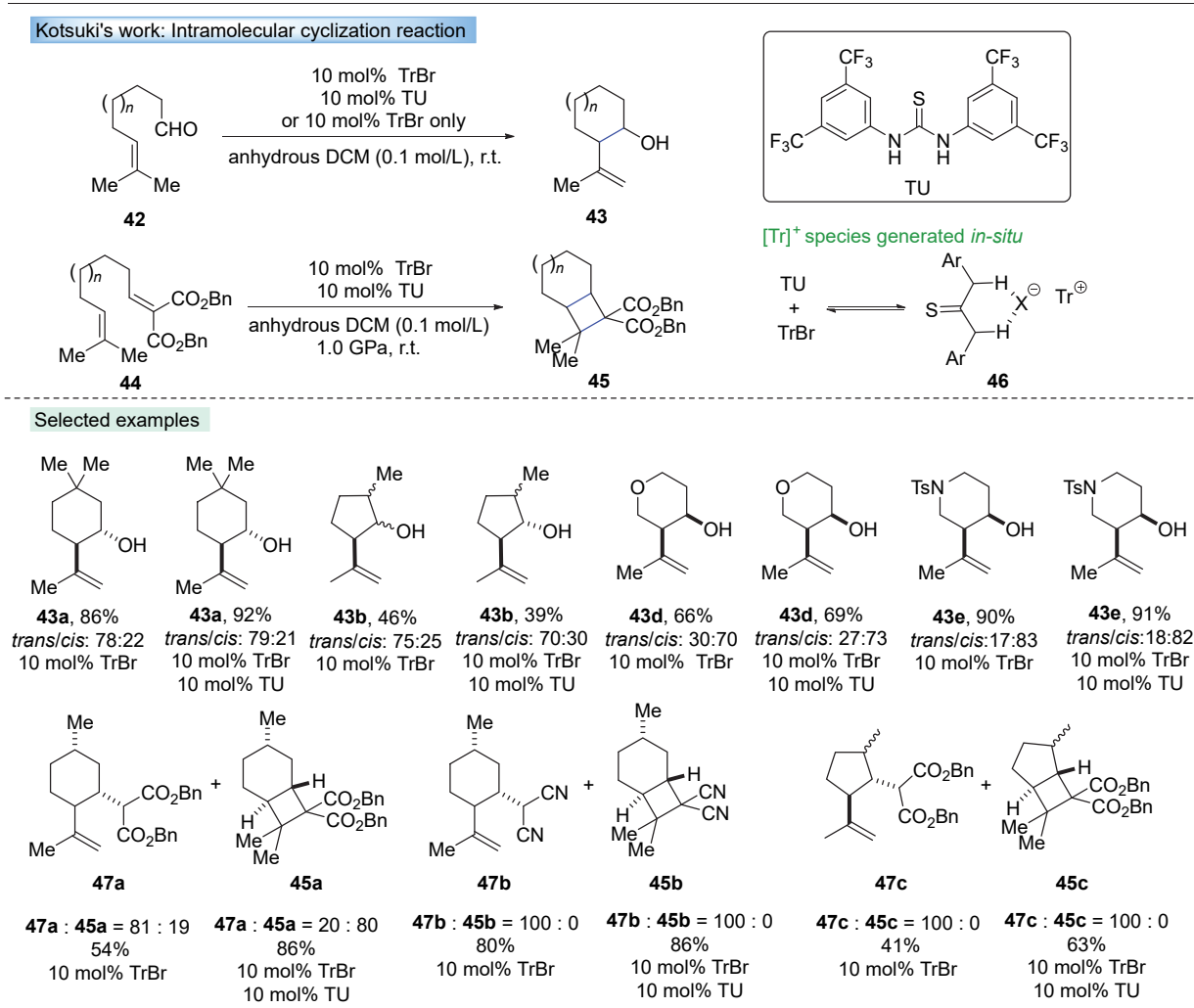
如果将 $[\text{BF}_4]^-$ 阴离子替换成其它阴离子时,三芳基碳正离子仍然具有良好的催化性能. 2017年, Kotsuki 课题组^[21]开发了一种三苯甲基卤化物与硫脲组成的无金属协同催化体系, 在反应过程中原位生成具有催化性能的三苯基碳正离子, 实验表明, 该体系可以用于实现分子内羰基与烯基官能团之间的环化反应和[2+2]环加成反应(Scheme 7).

罗三中课题组^[22]以三苯基四(五氟苯)硼酸盐 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 为催化剂, 实现了萘衍生物与 α,β -不饱和羰基化合物之间的 Diels-Alder 反应(Scheme 8), 在温和的条件下以优异的收率得到一系列稠环芳烃化合物. 2019年, Hashmi 课题组^[23]使用该催化剂实现了两分子酰胺与 2,3-二氯喹啉 *N*-氧化物之间的氧化[2+2+1]环加成反应(Scheme 9), 该方法具有广泛的底物适用范围和良

好的官能团耐受性, 可以高效地得到一系列多取代的对称与非对称呋喃化合物.

姚英明课题组^[24]报道了 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 催化烯炔与芳香伯胺、仲胺和叔胺之间的氢芳基化反应, 以 32%~98%的产率得到一系列苯胺衍生物(Scheme 10a), 反应结果表明该反应具有良好的化学选择性和区域选择性, 底物适用范围广, 因此为苯胺衍生物的制备提供了一种绿色而有效的方法. 同时, 宋振雷课题组^[25]实现了 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 催化烯丙基硅烷与 β,γ -不饱和 α -酮酯之间的 Hosomi-Sakurai 烯丙基化反应(Scheme 10b), 研究表明该三苯基碳正离子对具有较高的催化效率, 以优良的化学选择性、高产率得到一系列 γ,γ -二取代 α -酮酯衍生物.

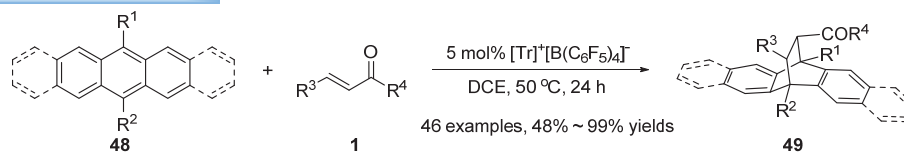
尽管三芳基碳正离子已经被用于催化合成反应, 然而手性三芳基碳正离子催化不对称反应的进展依然缓慢^[26], 其主要原因可能是手性碳正离子与亲核试剂的



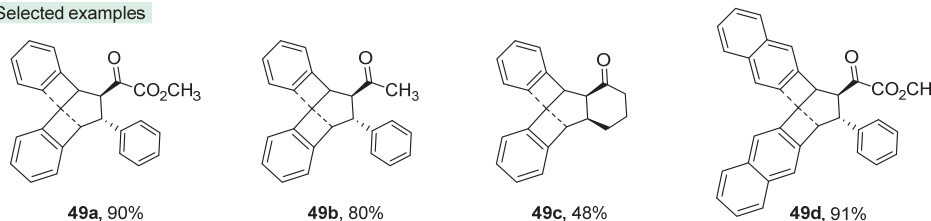
图式 7 三芳基碳正离子对催化分子内羰基烯环化反应和[2+2]环加成反应^[21]

Scheme 7 Triaryl carbonium ion-pair catalyzed intramolecular carbonyl-ene cyclization and [2+2] cycloaddition reactions^[21]

Luo's work: Diels-Alder reaction

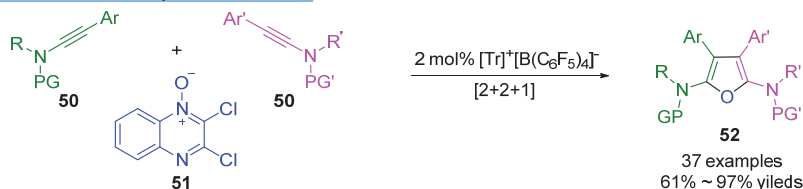


Selected examples

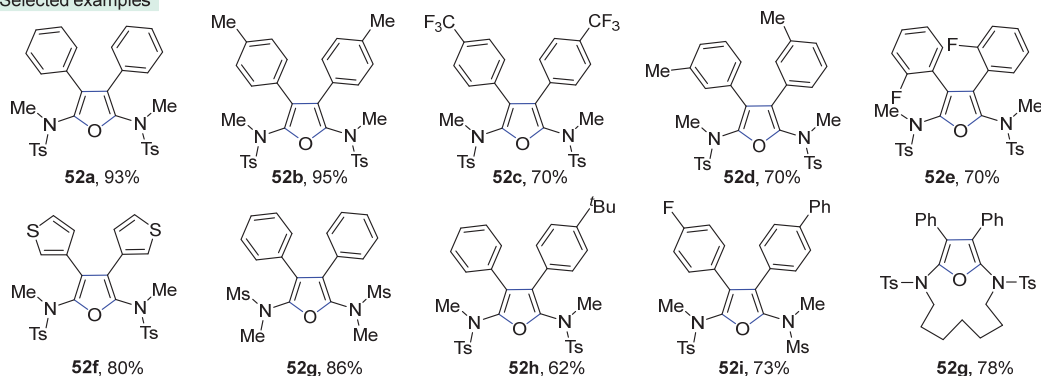


图式 8 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 催化蒽衍生物参与的狄尔斯-阿尔德反应^[22]
Scheme 8 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ catalyzed Diels-Alder reaction with anthracene derivatives^[22]

Hashmi's work: Intermolecular cyclization reaction

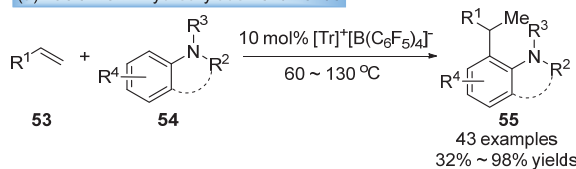


Selected examples

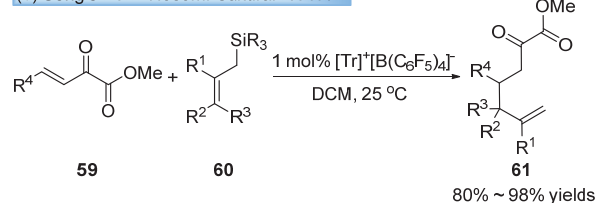


图式 9 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 催化分子间[2+2+1]环加成反应^[23]
Scheme 9 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ catalyzed intermolecular formal [2+2+1] cycloaddition reaction^[23]

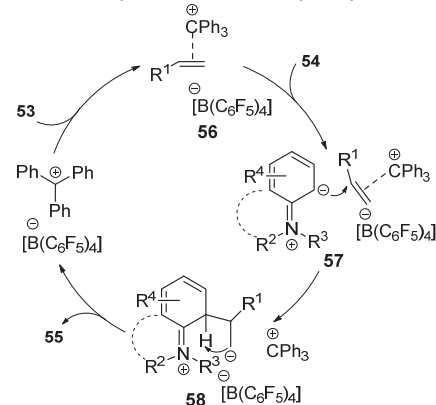
(a) Yao's work: Hydroarylation of alkenes



(b) Song's work: Hosomi-Sakurai reaction



Proposed mechanism of hydroarylation



图式 10 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 催化烯烃加氢芳基化和 Hosomi-Sakurai 反应^[24-25]
Scheme 10 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ catalyzed hydroarylation of alkenes and Hosomi-Sakurai reaction^[24-25]

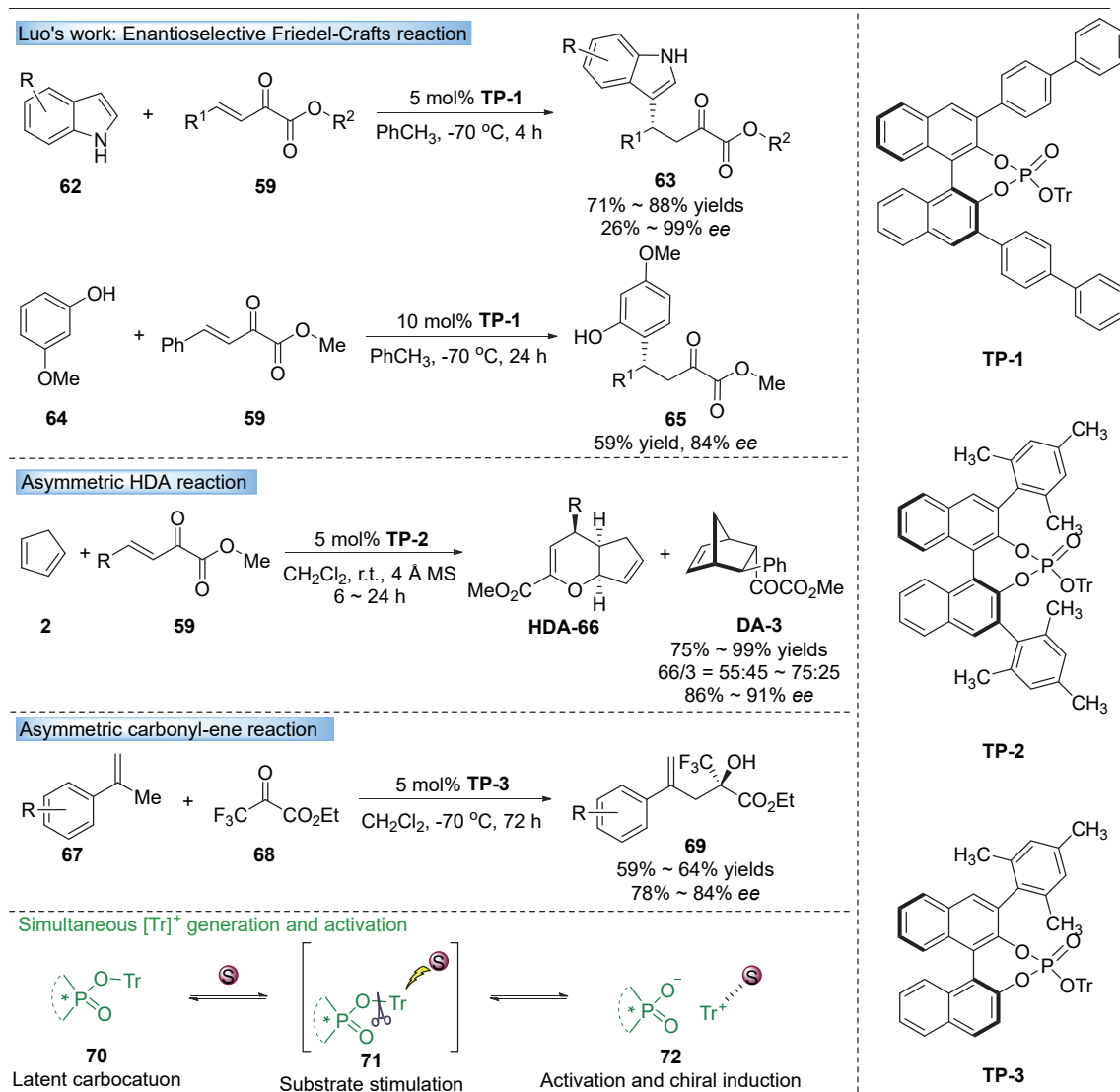
兼容性相对受限. 1997年, Chen课题组^[26d]首次报道了手性三芳基碳正离子催化不对称 Mukaiyama Aldol 反应, 仅得到 38% *ee*. 2015年, 罗三中课题组^[27]采用潜在碳正离子不对称催化策略(Scheme 11), 以手性磷酸三酯作为碳正离子前体, 经过简单离子解离得到具有催化活性的手性离子对, 进一步活化底物和诱导手性, 并成功应用于不对称 Friedel-Crafts 反应、不对称 Hetero-Diels-Alder 反应及不对称 Carbonyl-ene 反应.

2019年, 该课题组^[28]通过 TrCl 和 Fe(III)配位的手性二磷酸阴离子的结合, 开发了一种新型高活性碳正离子路易斯酸催化剂, 用于催化萘的不对称 Diels-Alder 反应. 虽然未取代萘的 Diels-Alder 反应具有极大的挑战性, 但该催化体系能够高效地催化该反应, 以高达 92% 的产率得到高达 93% *ee* 的稠环芳烃化合物(Scheme 12).

2 三芳基碳正离子作为预催化剂在有机合成中的应用

三芳基碳正离子除了具备催化剂功能之外, 作为预催化剂参与反应的相关报道也有很多. 2017年, Stokes课题组^[29]以 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 作为预催化剂, 促使 β -(α,α -二甲基苄基)苯乙烯发生高效分子内环化反应, 可以用于制备一系列具有苄基四元中心的新型茈萸类化合物(Scheme 13).

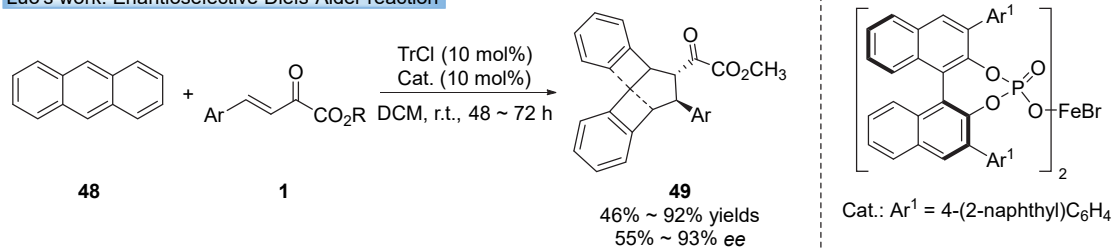
2018年, Nelson课题组^[30]报道了 $[\text{Tr}]^+[\text{HCB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ 和氢硅烷原位生成硅基弱配位离子对, 进一步催化底物得到相应的乙烯基阳离子, 从而实现后续的碳氢插入反应(Scheme 14). 随后, 该课题组^[31]发展以 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 与六甲基二氮化锂碱原位生成的具有催化活性的锂基弱配位离子对为催化剂, 也可以催化底物得到



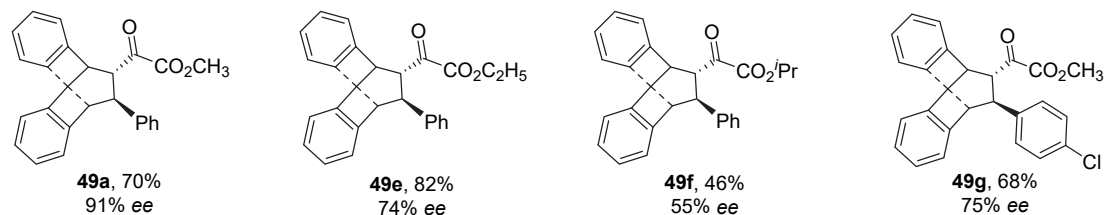
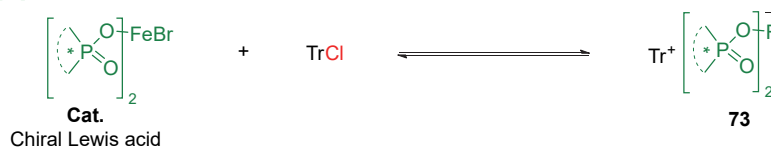
图式 11 手性磷酸三酯原位生成三芳基碳正离子对催化不对称反应^[27]

Scheme 11 *In-situ* synthesis of triaryl carbenium from chiral triphosphate catalyzed asymmetric reactions^[27]

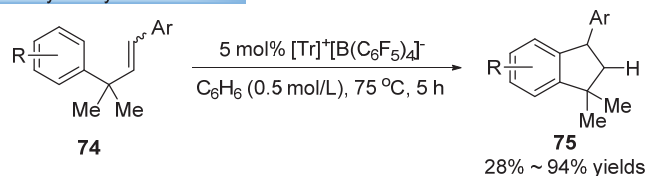
Luo's work: Enantioselective Diels-Alder reaction



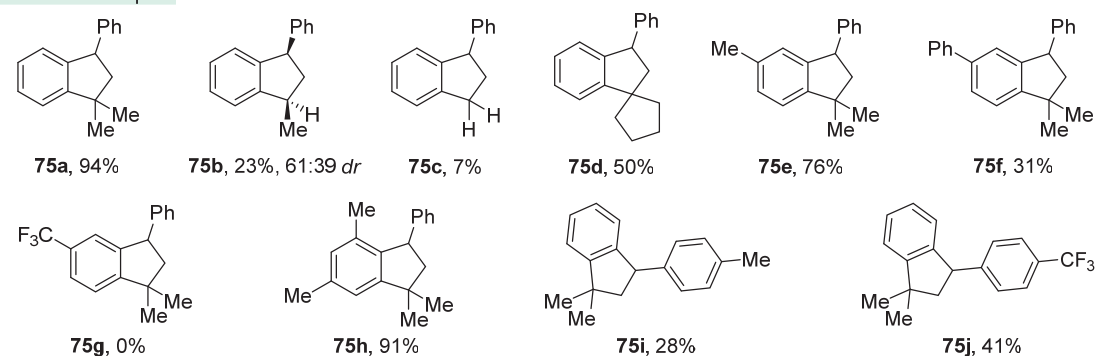
Selected examples

Generation of [Tr]⁺图式 12 三苯基碳正离子在蒽不对称 Diels-Alder 反应中的应用^[28]Scheme 12 Application of triaryl carbenium in the asymmetric Diels-Alder reaction of anthracene^[28]

Stokes's work: Intramolecular hydroarylation reaction



Selected examples

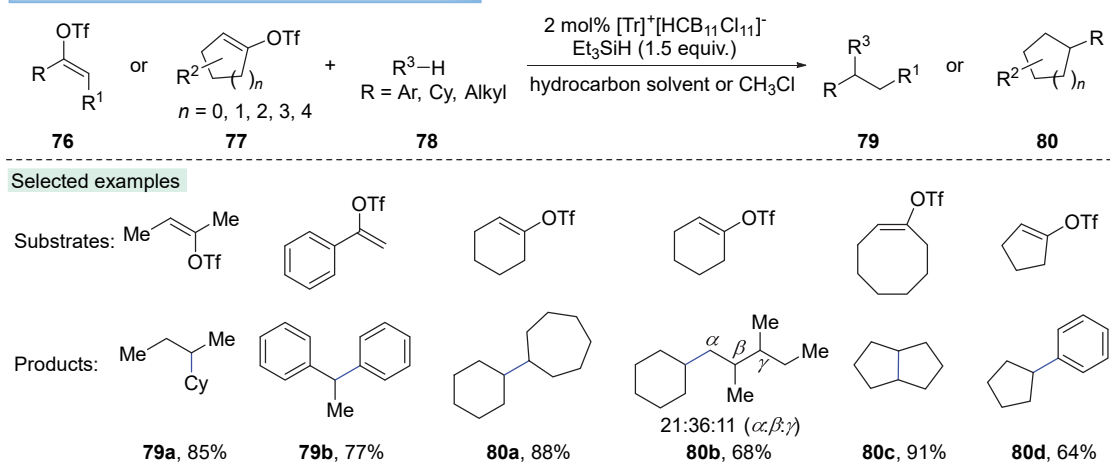
图式 13 β -苄基苯乙烯的分子内加氢芳基化反应^[29]Scheme 13 Intramolecular hydroarylation of β -benzylstyrenes^[29]

相应的乙烯基阳离子, 实现分子内碳氢插入反应, 反应结果表明, 该乙烯基阳离子碳氢插入反应对含杂原子的底物也同样适用(Scheme 15).

此外, 罗德平和贾振华课题组报道了一系列[Tr]⁺-[B(C₆F₅)₄]⁻作为预催化剂促进有机转化的方法. 2022 年,

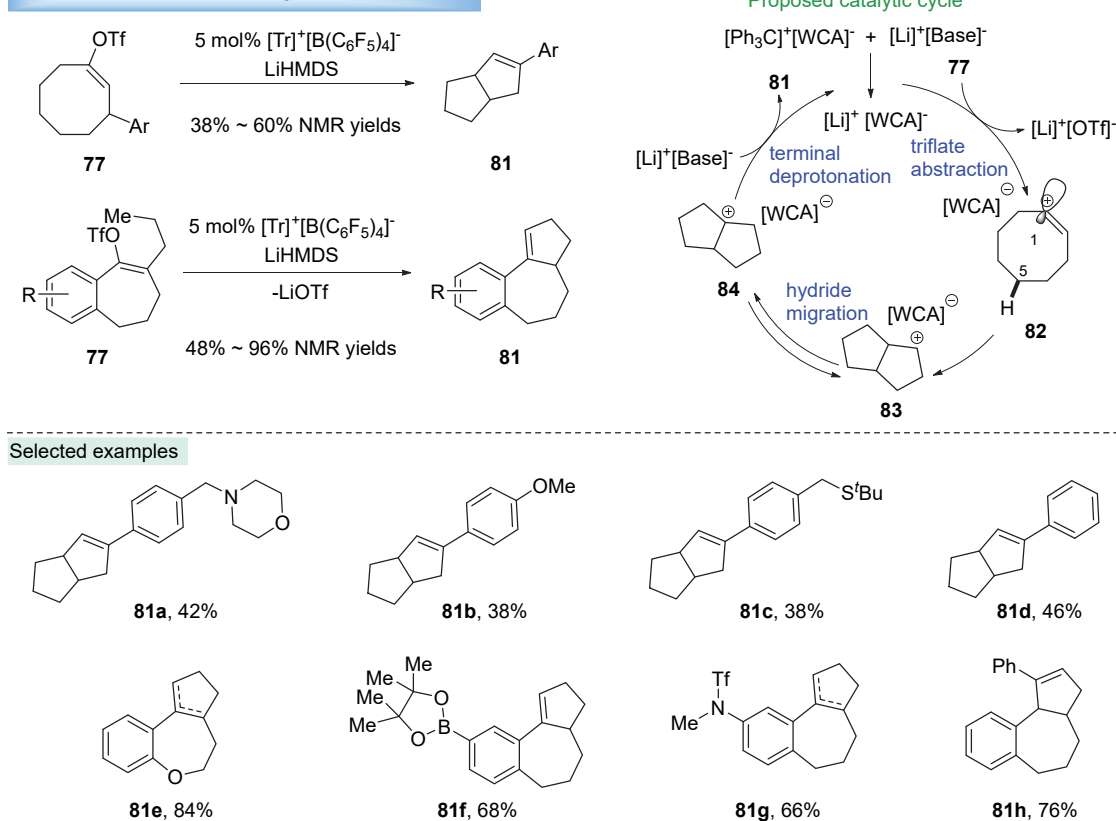
该课题组^[32]以三苯基四(五氟苯)硼酸盐[Tr]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻作为预催化剂, 在水中实现了吡啶和羰基化合物之间的 Friedel-Crafts 反应(Scheme 16a). 该反应底物适用范围广, 对未受保护的糖分子、天然产物和小分子药物等羰基化合物也同样适用. 随后, 该课题组^[33]在水相中实现

Nelson's work: Intermolecular C-H insertion reaction



图式 14 分子间碳氢插入反应^[30]
Scheme 14 Intermolecular C—H insertion reaction^[30]

Nelson's work: Intramolecular C-H insertion reaction



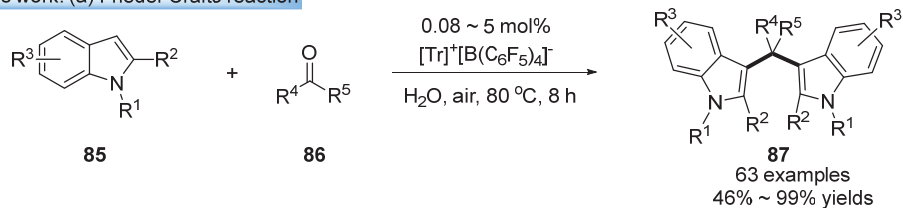
图式 15 分子内碳氢插入反应^[31]
Scheme 15 Intramolecular C—H insertion reaction^[31]

了色胺与芳香醛和环酮之间的 Pictet-Spengler 反应 (Scheme 16b). 在无金属条件下, 以良好的产率得到了一系列四氢 β -甲酰胺类化合物和螺环四氢 β -甲酰胺类化合物. 初步的机理研究表明, 促进 Pictet-Spengler 反应的关键可能在于 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 与溶剂水原位生成了

具有超酸性质的催化物质.

2023 年, 他们^[34]又以 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 作为预催化剂, 开发了氧气氛围下有效合成 β -咔啉的方法 (Scheme 17).

Loh and Jia's work: (a) Friedel-Crafts reaction



(b) Pictet-Spengler reaction

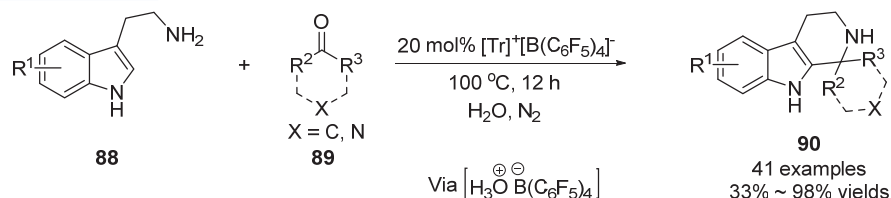
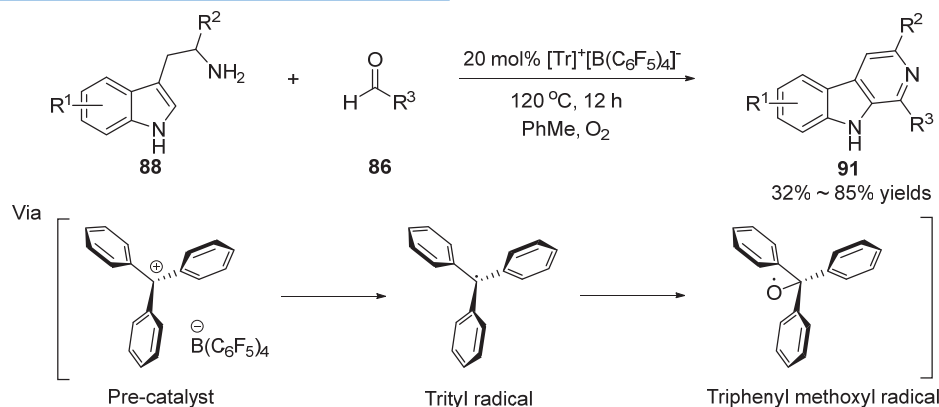
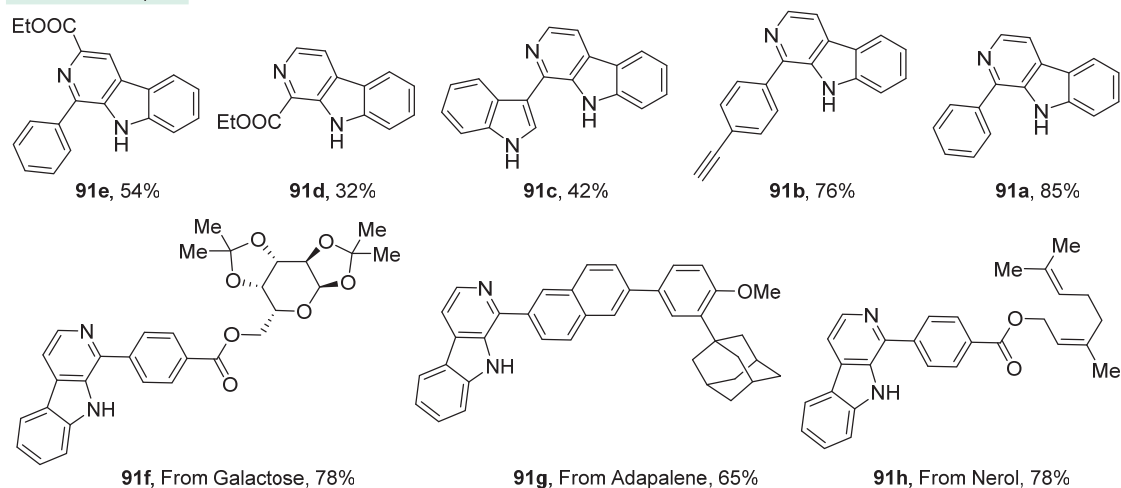


图 16 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 作预催化剂催化水相中 Friedel-Crafts 反应和 Pictet-Spengler 反应^[32-33]
Scheme 16 Friedel-Crafts and Pictet-Spengler reactions used $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ as pre-catalyst in water^[32-33]

Loh and Jia's work: Single electron transfer type reaction



Selected examples



图式 17 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 作预催化剂合成 β -咔啉^[34]

Scheme 17 Synthesis of β -carbolines used $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ as pre-catalyst^[34]

该反应具有较广的底物适用范围, 以优异的产率得到多种 β -咔啉化合物. 机理实验研究表明, 三芳基碳正离子通过单电子转移过程得到三芳基碳自由基, 随后捕获氧

气分子, 均裂后原位生成活性氧中心自由基, 而且该活性氧中心自由基可能是脱氢芳构化反应能够顺利进行的关键所在.

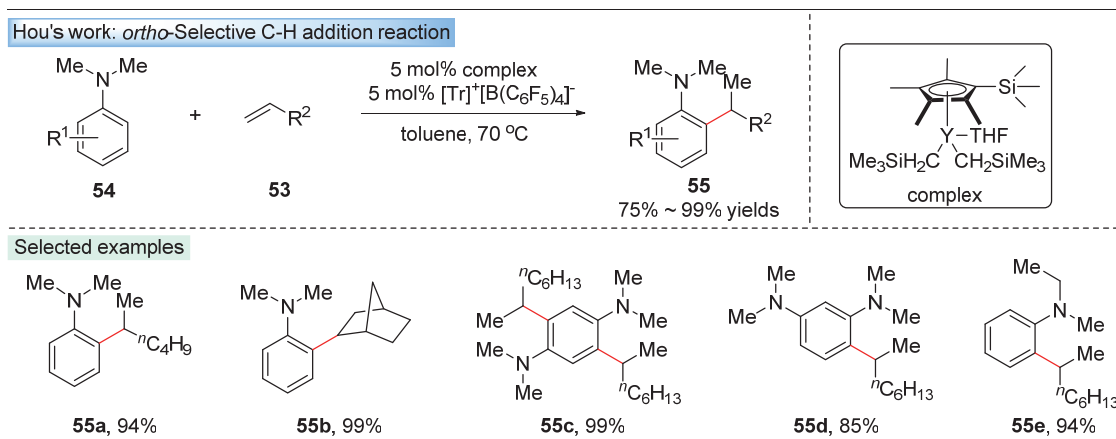
侯召民课题组^[35]成功构建了 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 与过渡金属作用协同催化聚合反应体系。此外,他们^[36]采用三芳基碳正离子和半夹心钇催化剂,首次实现了 N,N -二甲基苯胺与端位烯烃之间的选择性碳氢烷基化反应(Scheme 18),该方法具有独特的邻位区域选择性、优异的原子经济性、广泛的底物适用范围以及特定的功能基团适用性,以较高产率得到一系列具有支链烷基取代叔胺类衍生物。

该课题组^[37]通过 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 与钇催化剂相结合,催化2-甲基氮杂芳烃与各种取代环丙烯、降冰片烯之间的对映选择性 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ 键烯烃加成反应(Scheme 19),以高产率、高选择性得到一系列新型手性吡啶甲基官能化环丙烷和降冰片烷衍生物。

2016年,Kawashima课题组^[38]利用 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 优异的攫氢性能,产生高催化活性的硅基阳离子,实现了炔基苯基硅烷的分子内硅氢化反应。其反应机理如下:首先三苯基碳正离子攫取炔基苯基硅烷分子中的氢负离子,产生硅基阳离子和三苯基甲烷,随后硅基阳离

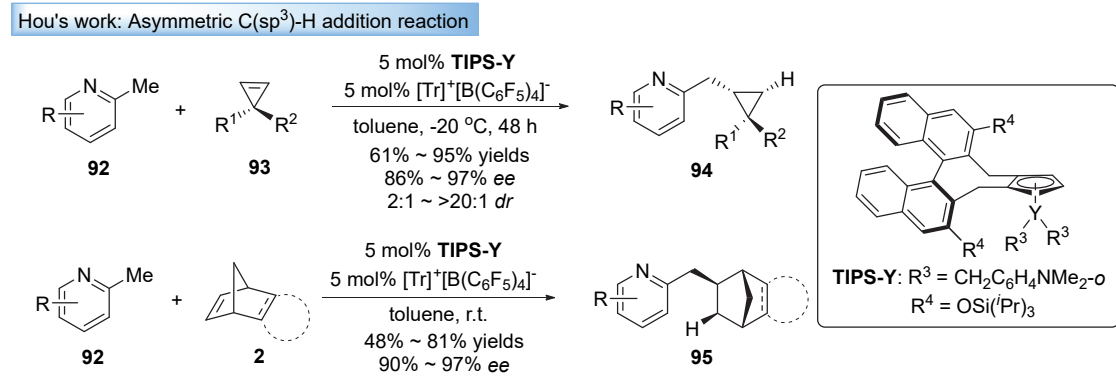
子与碳碳叁键发生分子内亲电加成反应产生乙烯基阳离子,最后乙烯基阳离子从另外一分子炔基苯基硅烷分子中攫取氢得到目标产物,并再次生成硅基阳离子,完成反应的循环(Scheme 20)。

2018年,Oestreich课题组^[39]报道了通过炔锡氢化反应制备乙烯基锡烷的方法。该反应以催化量 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 引发反应得到锡亲电试剂,进而与炔结合得到相应的乙烯基阳离子,当以 $^t\text{Bu}_3\text{SnH}$ 作为氢源时,发生氢转移反应还原得到最终产物的同时,锡亲电试剂进入下一个催化循环(Scheme 21)。2020年,他们^[40]同样通过 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 得到具有催化性能的硅基离子对,实现了芳基取代乙烯基环丙烷与氢硅烷之间 $[5+1]$ 环加成反应(Scheme 22a)。随后,他们^[41]对该方法进一步改进,增加催化剂负载量可以有效实现苯基取代乙烯基环丙烷与氢硅烷之间的环化反应(Scheme 22b)。最近,该课题组^[42]又报道了1,1-二氟烯烃的Friedel-Crafts型分子内环化反应(Scheme 23)。机理研究表明三苯基碳正离子 $[\text{Tr}]^+$ 从硅氢烷中攫取氢负离子后得到高活性的硅正离



图式 18 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 与钇协同催化 N,N -二甲基苯胺的邻位选择性碳氢烷基化反应^[36]

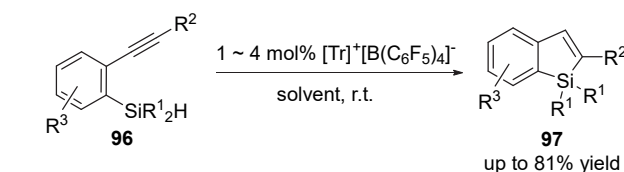
Scheme 18 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -combined with yttrium catalyzed *ortho*-selective C-H alkylation of N,N -dimethyl anilines^[36]



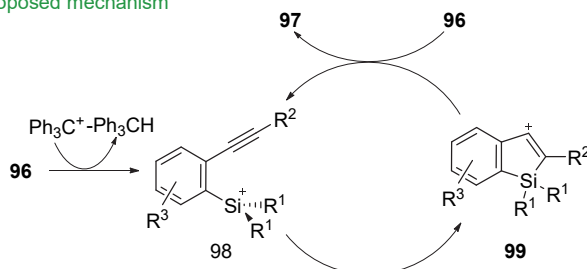
图式 19 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 与钇协同催化2-甲基氮杂芳烃 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ 键活化反应^[37]

Scheme 19 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -combined with yttrium catalyzed $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ activation of 2-methyl azaarenes^[37]

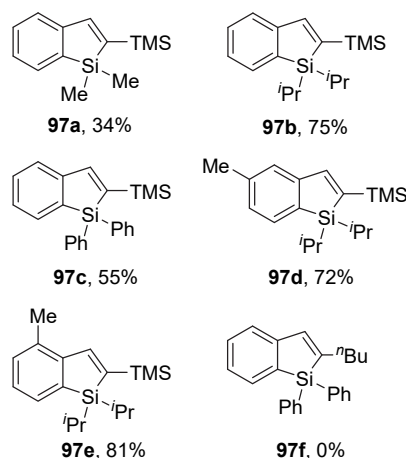
Kawashima's work: Intramolecular hydrosilylation reaction



Proposed mechanism



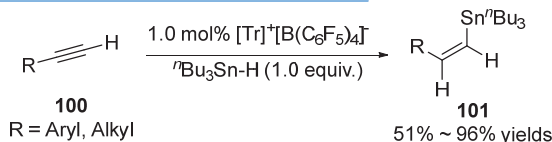
Selected examples



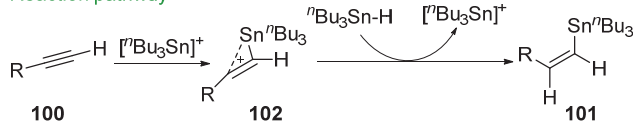
图式 20 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 引发炔基苯基硅烷分子内硅氢化反应^[38]

Scheme 20 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ initiated intramolecular hydrosilylation of alkynylphenylsilanes^[38]

Oestreich's work: Hydrostannylation reaction



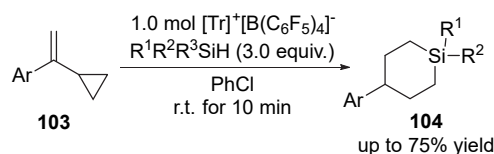
Reaction pathway



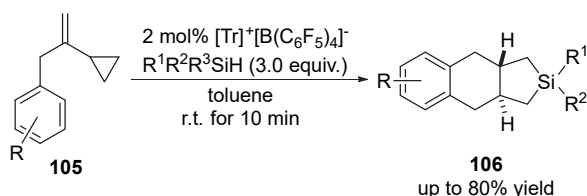
图式 21 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 引发锡氢化反应^[39]

Scheme 21 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ initiated hydrostannylation^[39]

Oestreich's work: (a) Intramolecular Friedel-Crafts alkylation reaction



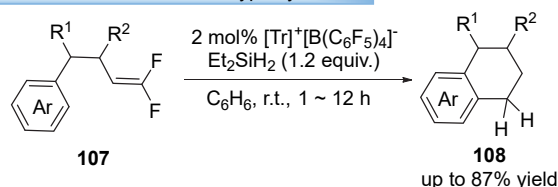
(b) (5+1) cycloaddition reaction



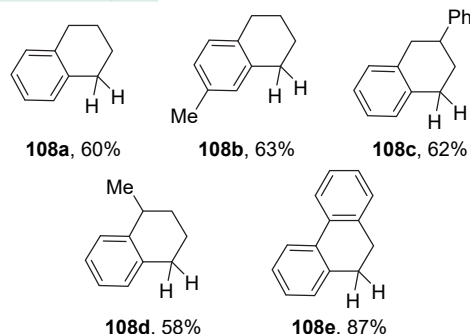
图式 22 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 引发 Friedel-Crafts 烷基化和环化反应^[40-41]

Scheme 22 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ initiated Friedel-Crafts alkylation and annulation reaction^[40-41]

Oestreich's work: Friedel-Crafts-type cyclization



Selected examples



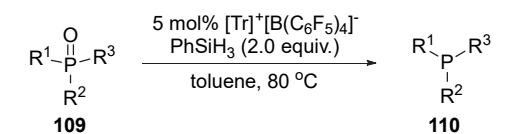
图式 23 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 引发 1,1-二氟烯烃的 Friedel-Crafts 型环化反应^[42]

Scheme 23 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ initiated intramolecular Friedel-Crafts-type cyclization of 1,1-difluoroalkenes^[42]

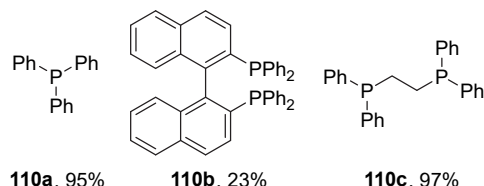
子, 从而催化目标反应顺利进行。

此外, Landais 课题组^[43]通过 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 与 PhSiH_3 反应得到具有催化活性的硅基离子对, 可以简单高效地将磷氧化物还原脱氧得到相应的磷类化合物 (Scheme 24)。该方法底物适应范围广, 官能团耐受性好, 反应产率高, 初步机理实验研究表明该反应是通过三苯基碳正离子引发, 产生相应的硅基正离子, 随后与磷氧化物反应产生季磷盐, 再被过量的硅烷进一步还原得到目标磷类化合物以及副产物氧硅烷。

Landais's work: Synthesis of phosphine compounds



Selected examples

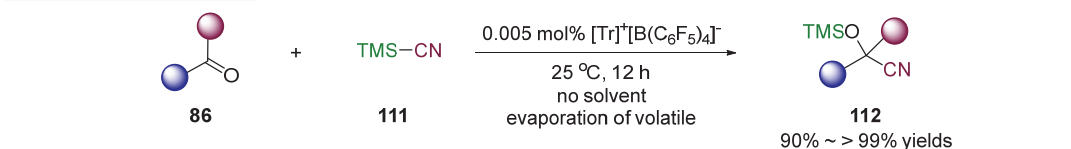
图式 24 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 引发合成膦类化合物^[43]Scheme 24 Synthesis of phosphine compounds initiated by $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ^[43]

2023 年, Bae 课题组^[44]开发了一种以酮类化合物和三甲氰基硅烷(TMS-CN)为原料, 以低至 0.005 mol% 的催化剂负载量, 合成氰化三甲基硅醚的方法(Scheme 25). 该催化体系以三苯基四-五氟苯基-硼酸盐 $[\text{Tr}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 作为预催化剂, 在无溶剂、无过渡金属的条件下, 反应即可顺利进行, 而且反应操作简单, 不需要柱层析, 经过蒸馏除去未反应的过量 TMS-CN 即可得到高纯度的目标产物.

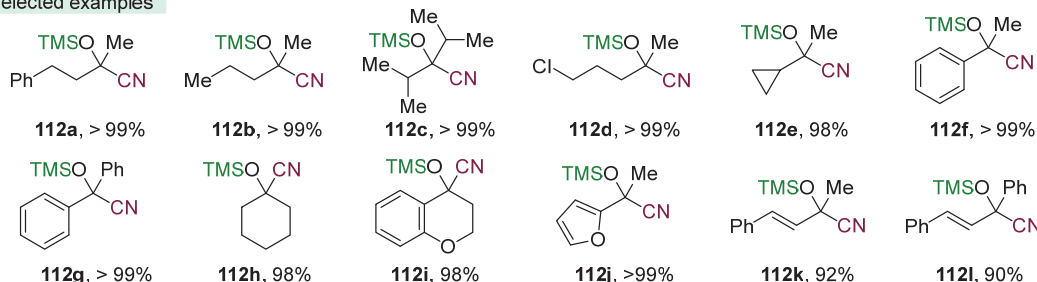
2 三芳基碳正离子作为共催化剂在有机合成中的应用

2020 年, Masson 课题组^[45]开发了一种温和条件下碘单质与三苯基碳正离子对协同催化体系, 并将该方法用于高效合成非对称三芳基甲烷(Scheme 26). 结果表

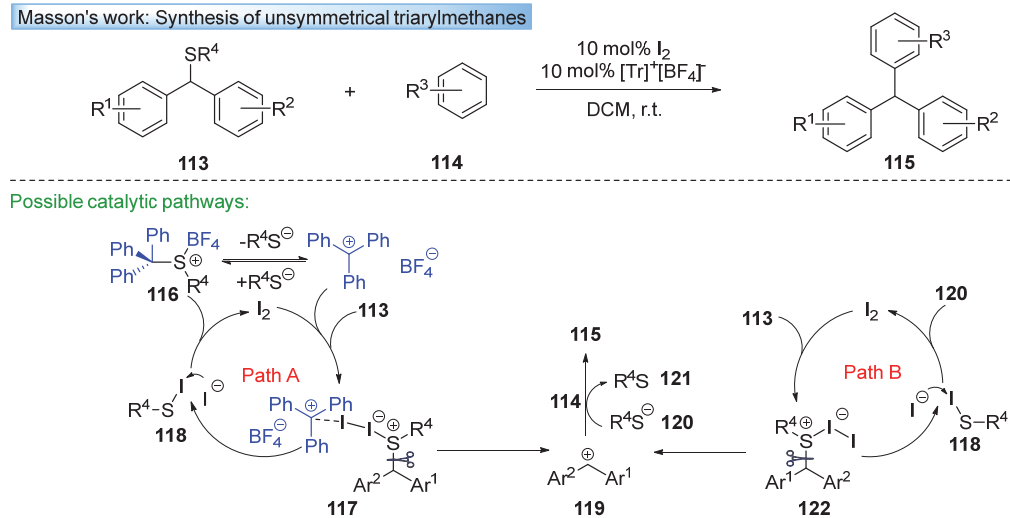
Bae's work: Cyanosilylation



Selected examples

图式 25 $\text{Ph}_3\text{C}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 作预催化剂催化酮的无金属氰基硅烷化反应^[44]Scheme 25 Metal-free cyanosilylation of ketones used $\text{Ph}_3\text{C}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ as pre-catalyst^[44]

Masson's work: Synthesis of unsymmetrical triaryl methanes

图式 26 三苯基碳正离子对参与辅助合成三芳基甲烷^[45]Scheme 26 Synthesis of triaryl methane using triaryl carbenium ion-pair as co-catalyst^[45]

明催化量的三苯基碳正离子可以有效促进碘单质催化二芳基甲基硫化物的 Friedel-Crafts 芳基化反应, 并为合成非对称三芳基甲烷类化合物提供了一种简洁高效的方法。

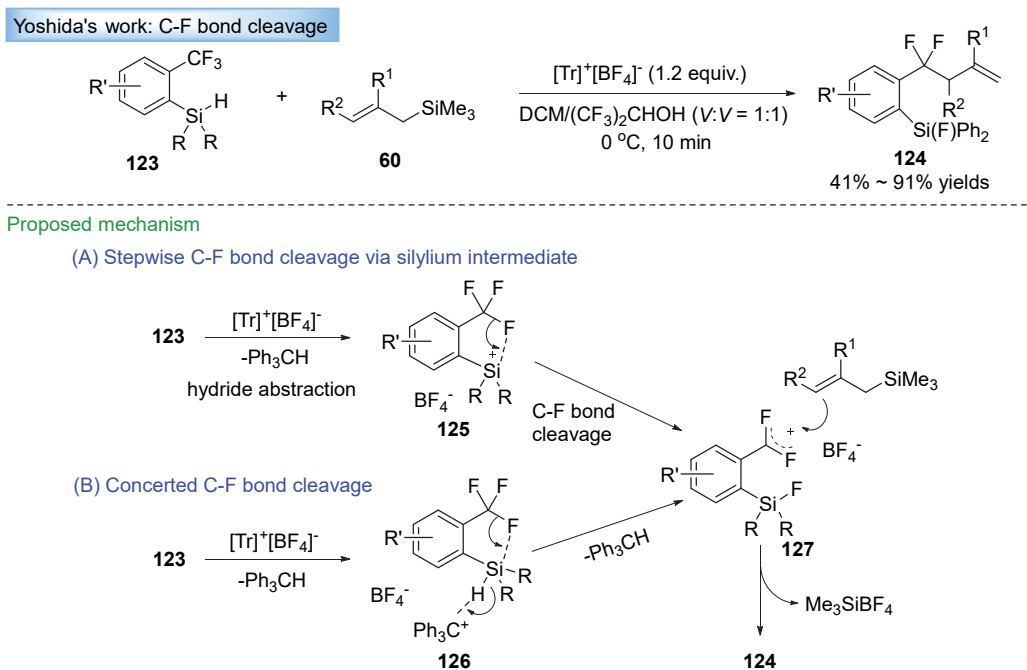
3 三芳基碳正离子作为添加剂在有机合成中的应用

2016 年, Yoshida 课题组^[46]以三苯基碳正离子对 $[\text{Tr}]^+[\text{BF}_4]^-$ 作为添加剂, 实现了邻位含有硅氢基三氟甲基芳烃的碳氟键断裂反应(Scheme 27). 该反应是可能由三芳基碳正离子从硅氢基中攫取氢负得到相应的硅

基离子对, 随后发生三氟甲基氟负转移至硅基正离子得到碳正离子中间体, 或者三芳基碳正离子攫取氢负与氟负转移同时发生得到碳正离子中间体, 最后, 碳正离子与烯丙基硅烷发生加成反应得到目标产物. 2020 年, 他们^[47]对该反应进一步拓展, 碳正离子中间体与多种亲电试剂反应, 可以有效制备多种含有二氟亚甲基类化合物(Scheme 28).

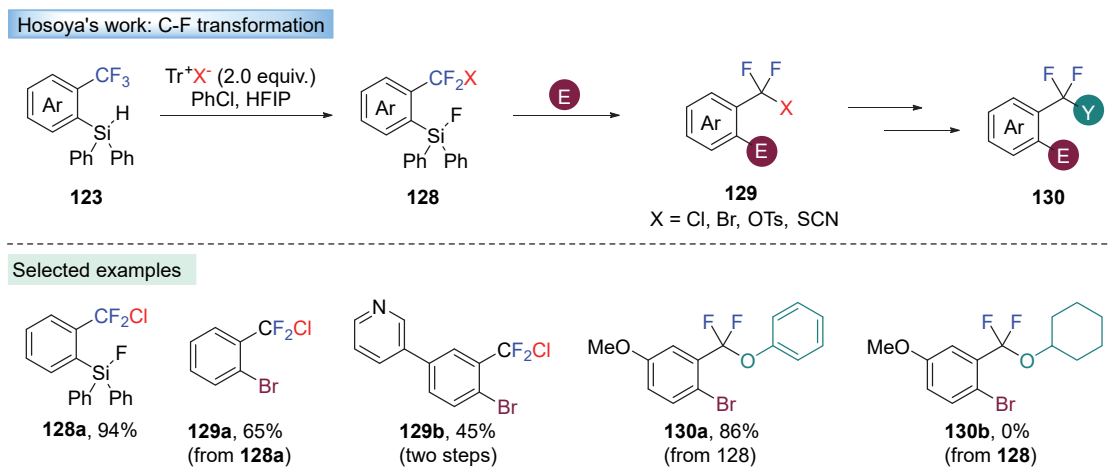
4 三芳基碳正离子作为反应中间体在有机合成中的应用

除了以上应用之外, 三芳基碳正离子也可作为反应



图式 27 $[\text{Tr}]^+[\text{BF}_4]^-$ 介导的 C—F 单键裂解反应^[46]

Scheme 27 $[\text{Tr}]^+[\text{BF}_4]^-$ -mediated single C—F bond cleavage reaction^[46]



图式 28 $[\text{Tr}]^+[\text{BF}_4]^-$ 介导的 C—F 单键裂解合成二氟亚甲基化合物^[47]

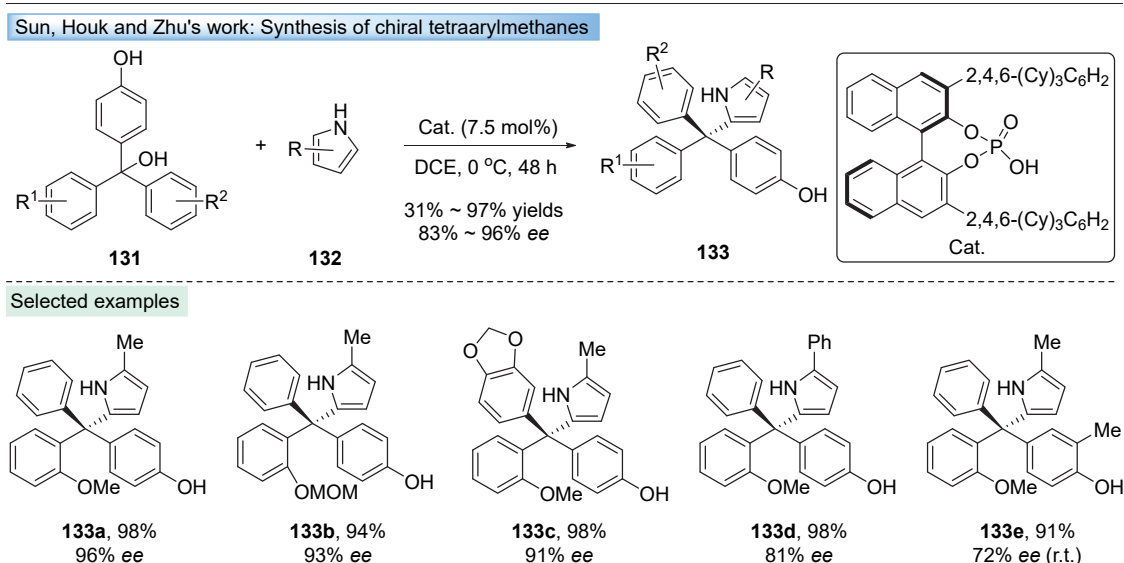
Scheme 28 $[\text{Tr}]^+[\text{BF}_4]^-$ -mediated single C—F bond cleavage reaction for the synthesis of difluoromethylenes^[47]

关键中间体参与反应. 孙建伟课题组与 Houk 课题组及朱光宇^[48]合作, 以手性磷酸作为催化剂, 实现了手性四芳基甲烷化合物的不对称合成(Scheme 29). 该方法以三芳基甲醇为底物, 在催化剂作用下脱水生成三芳基碳正离子中间体, 进而被富电子芳烃亲核进攻可以得到相应的四芳基甲烷类化合物.

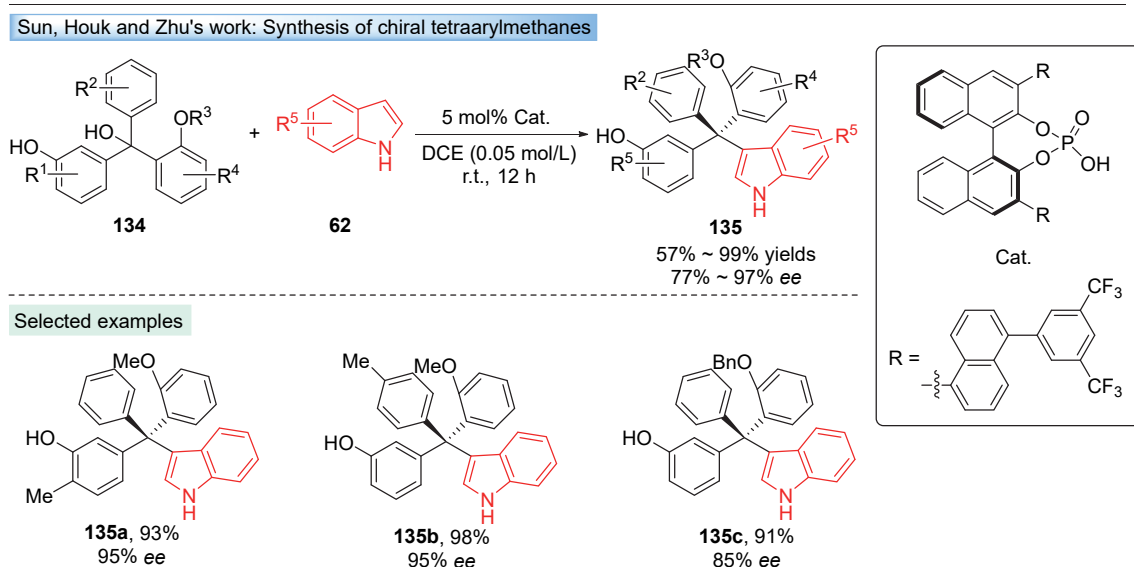
随后, 他们^[49]又通过合理设计并制备手性磷酸催化剂, 实现了间位酚羟基诱导三芳基甲醇与吲哚之间的不对称取代反应, 成功制备全芳基季碳手性分子, 机理实验研究证明该反应经历了三芳基碳正离子关键中间体(Scheme 30).

2023 年, 李鹏飞课题组^[50]报道了有机催化外消旋

叔醇不对称合成手性四芳基甲烷的方法. 在手性磷酸催化下, 6-(羟基二芳基甲基)萘-2-醇原位生成 6-亚甲基萘-2(6*H*)-酮, 通过立体选择性 1,8-共轭加成, 以高产率、高对映选择性得到四芳基甲烷(Scheme 31). 此外, 叔醇的范围也拓展至 6-(羟基二苯基甲基)萘-2-胺. 该方法首次使用萘-2-酚/萘-2-胺作为辅助基团原位生成 $\alpha,\beta,\gamma,\delta,\varepsilon,\zeta$ -共轭体系, 并参与远程立体控制 1,8-共轭加成反应. 机理实验研究证明, 叔醇在手性酸催化剂作用下生成了三芳基碳正离子关键中间体, 并在 6 取代-萘-2 醇/胺的辅助作用下得到相应的 $\alpha,\beta,\gamma,\delta,\varepsilon,\zeta$ -共轭体系 **137**, 进而通过立体选择性 1,8-共轭加成得到手性四芳基甲烷.

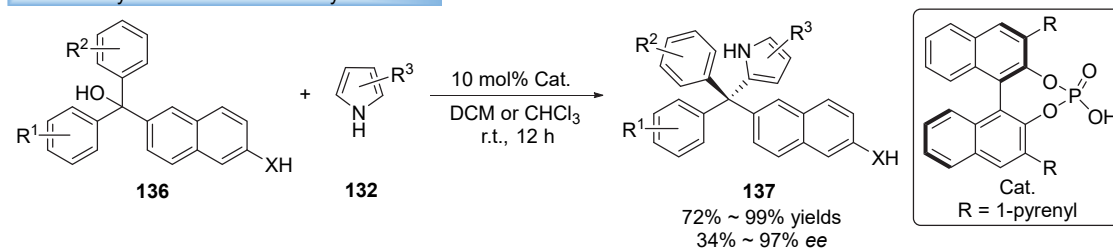


图式 29 通过三芳基碳正离子中间体不对称合成四芳基甲烷类化合物^[48]
Scheme 29 Asymmetric synthesis of tetraarylmethanes via triaryl carbenium intermediates^[48]

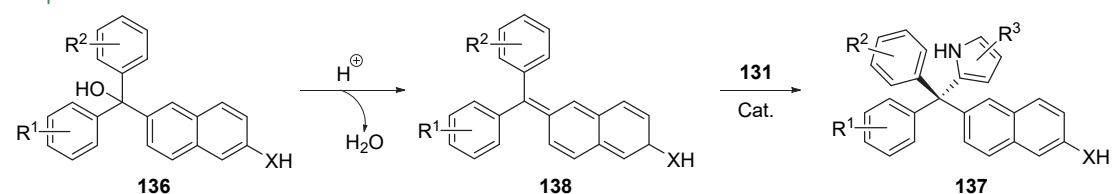


图式 30 通过三芳基碳正离子中间体实现三芳基甲醇与吲哚之间的不对称取代反应^[49]
Scheme 30 Asymmetric substitution reaction of triaryl methanol with indoles via triaryl carbenium intermediates^[49]

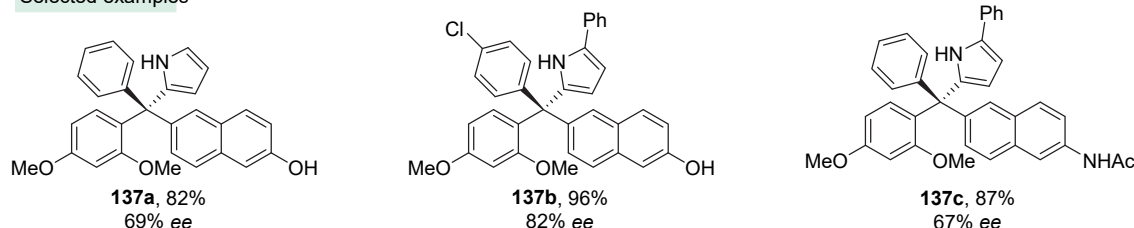
Li's work: Synthesis of chiral tetraarylmethanes



Proposed mechanism



Selected examples

图式 31 三芳基甲醇的不对称取代反应^[50]Scheme 31 Asymmetric substitution reaction of triaryl methanol^[50]

5 总结与展望

三芳基碳正离子的 LUMO 轨道能级较低, 可以接受一个电子对, 因此被当作一种路易斯酸, 无论是在合成转化机理的研究, 还是在合成应用中, 均具有重要的作用, 是许多有机合成反应中的重要试剂和催化剂。近年来, 三芳基碳正离子在有机合成中已被广泛地用作催化剂、预催化剂、共催化剂以及添加剂, 也可用作关键反应中间体合成四芳基甲烷。虽然三芳基碳正离子对催化有机合成转化已备受关注, 但是其催化不对称合成领域的报道还较为有限, 因此进一步开发催化不对称合成反应领域中的应用仍是三芳基碳正离子选择性催化有机合成转化的重要挑战, 希望未来三芳基碳正离子可以在有机合成中发挥更大的作用。

References

- [1] (a) Norris, J. F. *Am. Chem. J.* **1901**, 25, 117.
(b) Kehrman, F.; Wentzel, F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, 34, 3815.
- [2] (a) Mukaiyama, T.; Kobayashi, S.; Shoda, S.-I. *Chem. Lett.* **1984**, 13, 907.
(b) Mukaiyama, T.; Kobayashi, S.; Shoda, S.-I. *Chem. Lett.* **1984**, 13, 1529.
(c) Mukaiyama, T.; Kobayashi, S.; Murakami, M. *Chem. Lett.* **1984**, 13, 1759.
- [3] Cao, D.; Pan, P.; Li, C.-J.; Zeng, H. *Green Synth. Catal.* **2021**, 2, 303.
- [4] Chen, P.; Tang, X.; Meng, X.; Tang, H.; Pan, Y.; Liang, Y. *Green Synth. Catal.* **2022**, 3, 162.
- [5] Zhou, X.; Zhang, N.; Li, Y.; Mo, Z.; Ma, X.; Chen, Y.; Xu, Y. *Green Synth. Catal.* **2021**, 2, 397.
- [6] Shi, L.; Li, T.; Mei, G. *Green Synth. Catal.* **2022**, 3, 227.
- [7] Kang, M. S.; Xin Khoo, J. Y.; Jia, Z.; Loh, T.-P. *Green Synth. Catal.* **2022**, 3, 309.
- [8] Lang, Y.; Han, X.; Peng, X.; Zheng, Z.; Li, C.; Zeng, H. *Green Synth. Catal.* **2022**, 3, 373.
- [9] Lu, S.-N.; Zhang, J.; Li, J.; Chen, Z.; Wu, X. F. *Green Synth. Catal.* **2022**, 3, 385.
- [10] Bah, J.; Franzén, J. *Chem.-Eur. J.* **2014**, 20, 1066.
- [11] Bah, J.; Naidu, V. R.; Teske, J.; Franzén, J. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 357, 148.
- [12] Remaily, M. A. E. A. A. E.; Naidu, V. R.; Ni, S.; Franzén, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 47, 6610.
- [13] Naidu, V. R.; Bah, J.; Franzén, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 8, 1834.
- [14] Ni, S.; Remaily, M. A. E. A. A. E.; Franzén, J. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, 360, 4197.
- [15] Shang, W.; Duan, D.; Liu, Y.; Lv, J. *Org. Lett.* **2019**, 21, 8013.
- [16] Song, R.; Zhuo, C.; Si, W.; Wu, X.; Guan, T.; Yang, D.; Lv, J. *Adv. Synth. Catal.* **2022**, 364, 4069.
- [17] Liu, R.; Wei, Y.; Shi, M. *Chin. J. Chem.* **2020**, 38, 947.
- [18] Nagamalla, S.; Mague, J. T. *Sathyamoorthi, S. Org. Lett.* **2022**, 24, 939.
- [19] Nagamalla, S.; Paul, D.; Mague, J. T.; Sathyamoorthi, S. *Org. Lett.* **2022**, 24, 6202.
- [20] Xu, Y.; Wang, L.; Chen, C.; Huang, P.; Dai, H.; Jiang, W.; Zhou, Y. *Macromolecules* **2023**, 56, 501.
- [21] Nomoto, Y.; Horinouchi, R.; Nishiyama, N.; Nakano, K.; Ichikawa, Y.; Kotsuki, H. *Synlett* **2017**, 28, 265.
- [22] Zhang, Q.; Lv, J.; Li, S.; Luo, S. *Org. Lett.* **2018**, 20, 2269.
- [23] Jin, H.; Rudolph, M.; Rominger, F.; Hashmi, A. S. K. *ACS Catal.* **2019**, 9, 11663.

- [24] Zhu, W.; Sun, Q.; Wang, Y.; Yuan, D.; Yao, Y. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3101.
- [25] Gan, Z.; Cui, D.; Zhang, H.; Feng, Y.; Huang, L.; Gui, Y.; Gao, L.; Song, Z. *Molecules* **2022**, *27*, 4730.
- [26] (a) Riant, O.; Samuel, O.; Kagan, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5835.
(b) Taudien, S.; Riant, O.; Kagan, H. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3513.
(c) Sammakia, T.; Latham, H. A. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6867.
(d) Chen, C.-T.; Chao, S.-D.; Yen, K.-C.; Chen, C.-H.; Chou, I.-C.; Hon, S.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11341.
(e) Magdziak, D.; Pettus, L. H.; Pettus, T. R. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 557.
(f) Bjurling, E.; Berg, U.; Andersson, C.-M. *Organometallics* **2002**, *21*, 1583.
- [27] Lv, J.; Zhang, Q.; Zhong, X.; Luo, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15576.
- [28] Zhang, Q.; Lv, J.; Luo, S. *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 1304.
- [29] Cai, X.; Keshavarz, A.; Omaque, J. D.; Stokes, B. *J. Org. Lett.* **2017**, *19*, 2626.
- [30] Popov, S.; Shao, B.; Bagdasarian, A. L.; Benton, T. R.; Zou, L.; Yang, Z.; Houk, K. N.; Nelson, H. M. *Science* **2018**, *361*, 381.
- [31] Wigman, B.; Popov, S.; Bagdasarian, A. L.; Shao, B.; Benton, T. R.; Williams, C. G.; Fisher, S. P.; Lavallo, V.; Houk, K. N.; Nelson, H. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9140.
- [32] Zhang, Z.; Ji, L.; Liu, X.; Li, Z.; Lv, Y.; Jia, Z.; Loh, T.-P. *Org. Chem. Front.* **2022**, *9*, 5154.
- [33] Zhang, Z.; Liu, X.; Ji, L.; Zhang, T.; Jia, Z.; Loh, T.-P. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 2052.
- [34] Zhang, Z.; Gu, J.; Lv, Y.; Ji, L.; Liu, X.; Wu, B.; Liu, F.; Jia, Z.; Loh, T.-P. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2023**, *4*, 101246.
- [35] (a) Shi, X.; Nishiura, M.; Hou, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 14812.
(b) Wang, H.; Zhao, Y.; Nishiura, M.; Yang, Y.; Luo, G.; Luo, Y.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12624.
(c) Wang, H.; W, X.; Yang, Y.; Nishiura, M.; Hou, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 7173.
(d) Guo, F.; Jiang, L.; Diao, K.; Hou, Z. *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 1314.
- [36] Song, G.; Luo, G.; Oyamada, J.; Luo, Y.; Hou, Z. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5265.
- [37] Luo, Y.; Teng, H.-L.; Nishiura, M.; Hou, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 9207.
- [38] Arai, H.; Nakabayashi, K.; Mochida, K.; Kawashima, T. *Molecules* **2016**, *21*, 999.
- [39] Forster, F.; Rendón López, V. M.; Oestreich, M. *Organometallics* **2018**, *37*, 2656.
- [40] He, T.; Wang, G.; Bonetti, V.; Klare, H. F. T.; Oestreich, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 12186.
- [41] He, T.; Wang, G.; Long, P.-W.; Kemper, S.; Irran, E.; Klare, H. F. T.; Oestreich, M. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 569.
- [42] Roy, A.; Gao, H.; Klare, H. F. T.; Oestreich, M. *Synthesis* **2023**, *55*, 1602.
- [43] Laye, C.; Lusseau, J.; Robert, F.; Landais, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 3035.
- [44] Israr, M.; Bae, H. Y. *Green Chem.* **2023**, *25*, 2387.
- [45] Courant, T.; Lombard, M.; Boyarskaya, D. V.; Neuville, L.; Masson, G. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 6502.
- [46] Yoshida, S.; Shimomori, K.; Kim, Y.; Hosoya, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 10406.
- [47] Idogawa, R.; Kim, Y.; Shimomori, K.; Hosoya, T.; Yoshida, S. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 9292.
- [48] Li, X.; Duan, M.; Deng, Z.; Shao, Q.; Chen, M.; Zhu, G.; Houk, K. N.; Sun, J. *Nat. Catal.* **2020**, *3*, 1010.
- [49] Tan, X.; Deng, Z.; Wang, Q.; Chen, S.; Zhu, G.; Sun, J. *Nat. Synth.* **2023**, *2*, 275.
- [50] Liu, M.; Shen, B.; Liu, C.; Yu, P.; Li, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 14562.

(Cheng, F.)