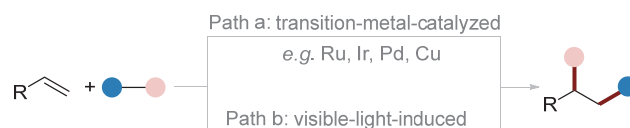


可见光诱导硼迁移实现烯烃 1,3-双官能团化反应

鄢 东^a 何卫民^{*,b,c}^(a) 湖南化工职业技术学院化学工程学院 湖南株洲 412000)^(b) 南华大学化学化工学院 湖南衡阳 421001)^(c) 南京林业大学化工学院 南京 210037)Visible Light-Induced Boron Migration Enables
1,3-Difunctionalization of AlkenesYan, Dong^a He, Wei-Min^{*,b,c}^(a) School of Chemical Engineering, Hunan Chemical Vocational Technology College, Zhuzhou, Hunan 412000)^(b) School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001)^(c) College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037)

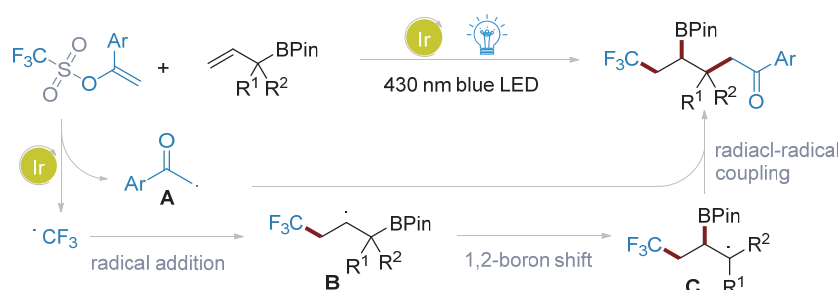
烯烃是重要的大宗化工原料, 广泛存在于自然界中, 并在医药、农药及材料等领域有广泛应用^[1]. 烯烃的双官能团化是指在烯烃分子上一次引入两个官能团, 从而在单一反应步骤中增加分子的复杂性. 由于这类反应的步骤经济性高, 因而受到合成化学工作者的广泛关注^[2]. 然而, 传统过渡金属催化的烯烃双官能团化反应往往需要较高温度, 这在一定程度上制约了该领域的发展^[3]. 近年来, 有机光合成技术因具有反应条件温和、反应高效及环境友好等优势, 已迅速发展成为有机合成化学和绿色化学领域极具前景的研究方向^[4-6]. 值得注意的是, 尽管光催化烯烃双官能团化已取得重要进展, 但现有研究主要集中于烯烃的 1,2-双官能团化, 而烯烃 1,3-双官能团化反应相对较具有挑战性(Scheme 1)^[7-8].

最近, 郑州大学化学学院孙凯/於兵团队^[9]以[Ir(dF-



图式 1 烯烃的 1,2-双官能团化反应
Scheme 1 1,2-Difunctionalization of alkenes

(CF₃)ppy)₂(dtbbpy)][PF₆]为光催化剂, 烯基硼酸酯为反应底物, 通过可见光诱导光催化剂与双官能团试剂芳基乙烯基三氟甲磺酸酯发生能量转移产生三氟甲基自由基和自由基中间体 **A**, 三氟甲基自由基对底物烯烃进行自由基加成产生碳自由基中间体 **B**, **B**经分子内 1,2-硼迁移得到自由基中间体 **C**, **C**与中间体 **A**进行自由基偶联得到目标产物, 从而实现烯烃的 1,3-双官能团化反应 (Scheme 2).



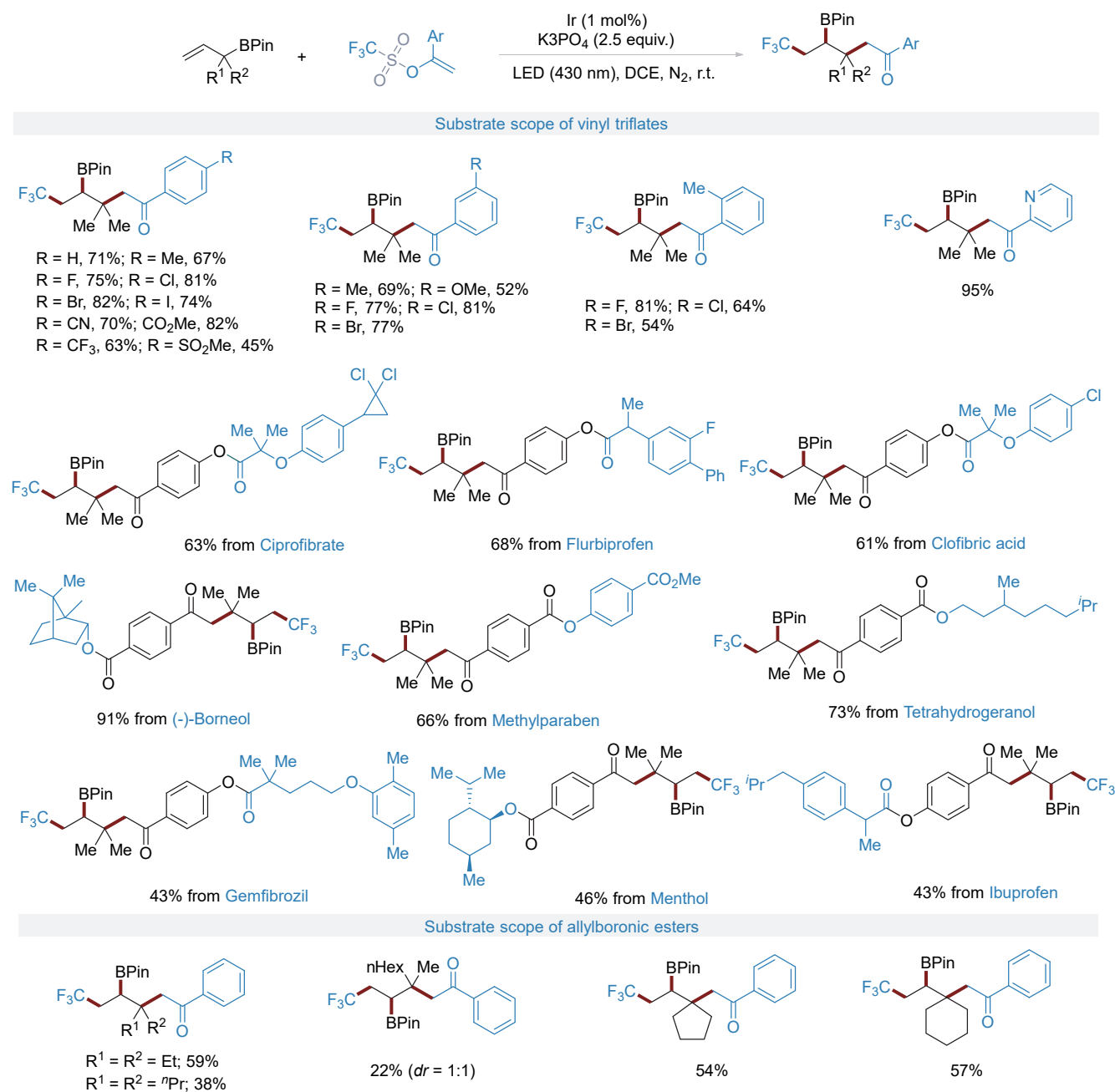
图式 2 光催化烯烃 1,3-双官能团化反应
Scheme 2 Photocatalytic 1,3-difunctionalization of alkenes

* Corresponding author. E-mail: weiminhe@usc.edu.cn. Published online April 15, 2025.

在该光催化体系下, 苯环上带有给电子基如甲基、甲氧基, 以及吸电子基如卤素、氰基、酯基、三氟甲基、磺酰基的芳基乙烯基三氟甲磺酸酯均能很好地参与反应, 以中等至良好的收率得到相应的目标产物. 此外, 含有吡啶骨架的乙烯基三氟甲磺酸酯也能够以 95% 的收率得到相应的 1,3-双官能团化产物. 值得注意的是, 各种药物分子, 如环比贝特、氯贝酸、氟比洛芬、冰片、尼泊金甲酯、四氢香叶醇、吉非罗齐、*L*-薄荷醇和布洛芬等修饰的芳基乙烯基三氟甲磺酸酯均能以令人满意

的收率得到相应的 1,3-双官能团化产物. 同时, 作者还对不同取代的烯基硼酸酯进行了底物拓展, 具有对称烷基、不对称烷基, 以及含有五元环和六元环的烯基硼酸酯也能在该反应体系中兼容, 以 22%~59% 的收率得到相应的目标产物(Scheme 3).

为了简化实验操作流程, 作者以三氟甲磺酸(TfOH)和三氟甲磺酸酐(Tf₂O)为起始原料, 通过一锅法反应成功实现了 1,3-双官能团化产物的高效合成, 且反应收率没有明显下降. 此外, 作者还对反应机理进行了全面的



图式 3 可见光促进 1,3-双官能团化烯烃的合成

Scheme 3 Photocatalytic synthesis of 1,3-bifunctionalized alkenes

研究. 自由基捕获实验结果表明, 该反应经历了自由基历程, 并通过高分辨质谱捕获到了自由基捕获剂与三氟甲基的加合物. 荧光淬灭实验表明激发态的光催化剂被双官能团试剂芳基乙烯基三氟甲磺酸酯淬灭, 并结合循环伏安实验说明光催化剂与芳基乙烯基三氟甲磺酸酯发生能量转移而非电子转移. 明暗实验以及量子产率测量表明该反应经历非链式反应过程.

综上, 郑州大学孙凯/於兵课题组发展了一种可见光诱导硼迁移实现烯烃 1,3-双官能团化的新策略. 该反应策略能够用于药物活性分子的后修饰, 具有操作简单、底物范围广、官能团兼容性强及原子经济性高等优势.

References

[1] Zhu, Y. G.; Wang, Q.; Cornwall, R. G.; Shi, Y. *Chem. Rev.* **2014**,

114, 8199.

- [2] Kong, W. Y.; Yin, G. Y.; Li, Y. Y. *Chem* **2024**, *10*, 1049.
[3] Dong, Z.; Ren, Z.; Thompson, S. J.; Xu, Y.; Dong, G. B. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9333.
[4] Duan, D. S.; Ma, Y.; Liu, Y. B.; Cheng, F.; Zhu, D. Y.; Wang, S. H. *Chin. J. Org. Chem.* **2024**, *44*, 1675 (in Chinese).
(段东森, 马媛, 刘宇博, 程富, 朱道勇, 王少华, 有机化学, **2024**, *44*, 1675.)
[5] Mei, Q. G.; Li, Q. H. *Chin. J. Org. Chem.* **2024**, *44*, 398 (in Chinese).
(梅青刚, 李清寒, 有机化学, **2024**, *44*, 398.)
[6] Tong, H. E.; Guo, H. Y.; Zhou, R. *Chin. J. Org. Chem.* **2024**, *44*, 54 (in Chinese).
(童红恩, 郭宏宇, 周荣, 有机化学, **2024**, *44*, 54.)
[7] Jana, K.; Bhunia, A.; Studer, A. *Chem* **2020**, *6*, 512.
[8] Zheng, Y.; Wang, Z. J.; Ye, Z. P.; Tang, K.; Xie, Z. Z.; Xiao, J. A.; Xiang, H. Y.; Chen, K.; Chen, X. Q.; Yang, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202212292.
[9] Xiang, P. J.; Sun, K.; Shi, A. Z.; An, J. Z.; Chen, X. L.; Qu, L. B.; Yu, B. *Green Chem.* **2025**, *27*, 1820.

(Zhao, C.)