

马星星-未来三年研究计划

1. 研究目标

本项目主要针对目前炔基四配位硼化学中的难点和挑战，创新性地提出发展基于炔基四配位硼的远程和多重迁移策略。该项目的成功实施必将丰富四配位硼化学这一领域，突破传统的四配位硼化学的局限。炔基四配位硼中炔基也是一个非常好的反应位点，可以引入多种有用的官能团（氟、硅、磷等）得到更有价值的产物，促进多学科的交叉、融合与发展，具有鲜明特色。因此，研究炔基四配位硼化合物具有很好的理论和应用前景。另外，该项目将成功打破传统的四配位硼化合物的迁移反应模式，提高炔基四配位硼的原子利用率。该项目既可丰富四配位硼化合物的新型迁移类型，也具有极高的挑战性和创新性，满足国家创新驱动发展战略的需求。

2. 研究背景

硼作为主族元素的重要成员，在现代有机合成化学中发挥着举足轻重的作用。硼有三个价电子，是一个缺电子的非金属元素，通常以 sp^2 杂化的形式存在。当有 Lewis 碱如胺或 NHC 卡宾等存在时，三配位硼化合物的空 p 轨道易接受这些 Lewis 碱的孤对电子，形成 sp^3 杂化的四配位硼化合物。值得一提的是，四配位硼化合物不仅是许多有机硼化学反应的关键中间体，可发生转金属化、氧化以及 1,2-迁移等反应，同时也是有着很好应用前景的新型光学材料，许多发光分子中都能见到它的身影（图 1）。

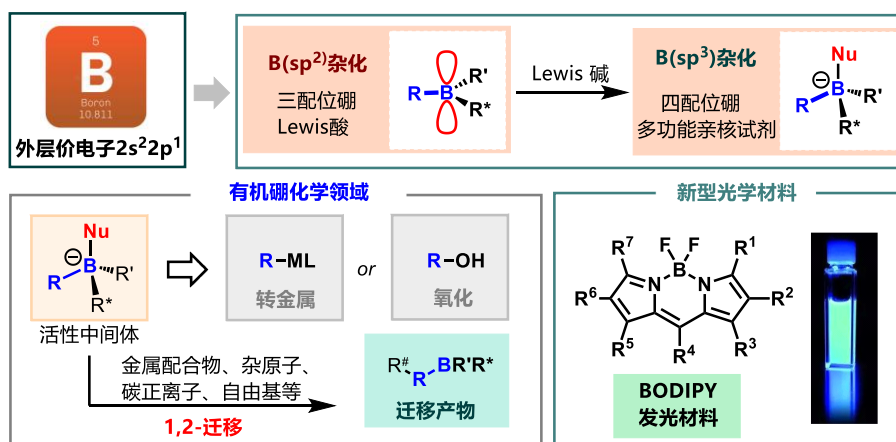


图 1、硼元素及其化合物的杂化方式和四配位硼化合物的应用

基于邻位所连碳原子杂化方式的不同，可以将四配位硼分为三类—— $C(sp^3)$ -

B 型、 $C(sp^2)$ -B 型和 $C(sp)$ -B 型四配位硼化合物，或称为烷基四配位硼、烯基四配位硼和炔基四配位硼化合物（图 2a）。对于前两者的 1,2-迁移反应，当在邻位的碳上存在离去基团或亲电部位时，硼上的一个基团发生 1,2-迁移，致使离去基团离去得到迁移产物，这类研究发展的非常成熟，已有大量文献报道。然而，相对于研究充分的 $C(sp^3)$ -B 和 $C(sp^2)$ -B 两种类型的四配位硼，炔基四配位硼的研究却相对罕见。究其原因可能是炔基四配位硼的构建不如烷基或者烯基四配位硼那般容易，通常人们也认为这类化合物的稳定性差，导致这类含硼中间体长期以来发展滞后，没有引起化学家们的重视（图 2a）。目前，**基于四配位硼发生迁移反应的局限是：主要是对 1,2-迁移反应的研究。而四配位硼发生迁移反应所面临的重大挑战是：1) 四配位硼的远程(1,n)迁移非常稀少 ($n \geq 3$)；2) 四配位硼的多重迁移报道相对罕见；3) 基于四配位硼构建手性分子极具挑战（图 2b）。**

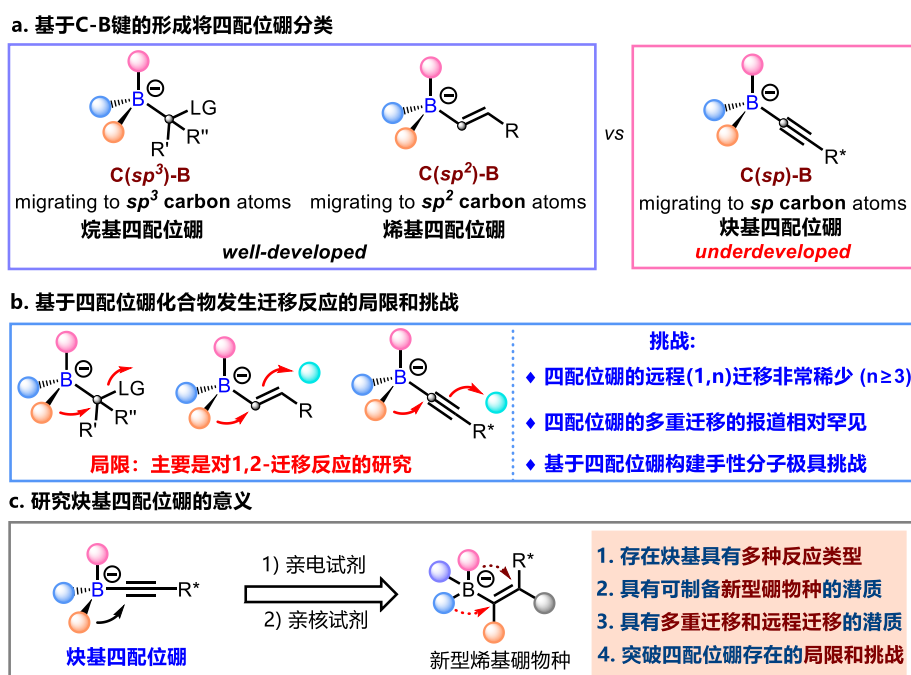


图 2、四配位硼的分类、局限和挑战以及研究炔基四配位硼的意义

分析炔基四配位硼的结构发现，它含有多种反应位点，具有丰富的反应活性，例如，炔基四配位硼具有炔基——可以发生很多涉及炔烃的反应如不对称催化反应等；另一方面，同时又是四配位硼化合物，在诱导因素的存在下，可以发生经典的 1,2-迁移，得到新型的烯基有机硼化合物。如果原位形成新的烯基四配位硼，则可以发生再次的迁移，因而具有多重和远程迁移的潜质。这是之前的烷基四配位硼和烯基四配位硼都不具有的特性。另外，对炔基四配位硼的研究也可以突破

人们对传统四配位硼化合物的认知,丰富四配位硼化合物反应的多样性(图 2c)。因此,研究炔基四配位硼化合物具有重要意义和广阔的应用前景。然而目前对于炔基四配位硼化合物的研究仍处于初期阶段,相关文献报道较少,且该领域的发展还存在以下几个挑战: 1) 炔基四配位硼除炔基外,仍有三个有用的基团在硼原子上,目前基本都是关于一个基团的迁移;涉及到两个基团的迁移类型就很少见,对于三个基团发生三次迁移进而充分利用底物以提高原子经济性的反应至今还未见报道; 2) 基于四配位硼化合物的远程或多重迁移构建其他类型的新型手性化合物还未见到报道; 3) 炔基四配位硼上的迁移基团具有亲核性(如苯基),发生后续的其他反应也未被探索。

3. 研究内容

未来三年研究计划将基于上述目标,开展以下研究内容: (1) 基于炔基四配位硼开发其多重和远程迁移反应,从而实现更有价值的和新型手性化合物的构建; (2) 研究炔基四配位硼上的三个基团的迁移反应,开发新策略,发展新反应,提高其原子经济性; (3) 探究炔基四配位硼中迁移基团发生的后续反应,如环化反应等。该项目具有反应思路创新、反应机制创新和反应策略创新等特点(图 3)。

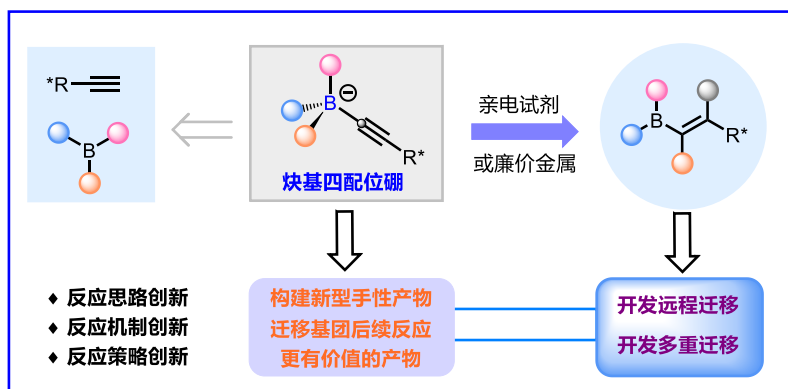


图 3、研究内容

4. 预期成果

通过本项目的实施,拟发展出一系列炔基四配位硼的多重迁移和远程迁移的反应类型,构建用别的方法难以实现的高附加值的有机化合物的合成,丰富四配位硼化学以及炔烃化学,促进有机硼化学领域的发展。在本项目支持下,预计申

请专利1-2篇，在本领域的重要学术刊物上发表高水平研究论文2-3篇，培养研究生3-5名。