兰州化物所前过渡金属钛催化的烷基卤代物硼化反应研究获进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/13194.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

前过渡金属和后过渡金属络合物不同的结构特征，使得其通常具有与后过渡金属互补的催化活性。此外，一些前过渡金属在地壳中的含量丰富，如金属钛是地壳中含量第七的金属元素。然而，相对于如钯、铑、铱、铜等后过渡金属，前过渡金属在催化反应中的应用类型相对较少。因此，拓展新的反应类型及应用具有重要意义。

中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室吴立朋课题组致力于前过渡金属催化的烯烃、烷烃官能团化研究（*Angew. Chem., Int. Ed.*, 2019；*Angew. Chem., Int. Ed.*, 2020）。近日，该课题组和夏春谷课题组合作，发展了前过渡金属钛催化的烷基卤代物和硼烷的直接硼化制备烷基硼酸酯类化合物的催化体系。该方法和已知的后过渡金属催化体系相比，可以有效抑制加氢脱卤副反应的发生（图1）。

该催化体系使用廉价易得的二氯二茂钛，在碱的作用下（Cp_2TiCl_2/MeOLi或Cp_2TiCl_2/K_2CO_3），实现了一级、二级、三级烷基溴代物和硼烷（HBpin、HBCat）反应制备烷基硼酸酯类化合物（图2）。此外，该体系对于烷基氯代物、烷基碘代物及烷基甲磺酸酯同样具有较好的反应效果，并具有广泛的底物适用性以及官能团兼容性。

科研人员对反应机理进行了初步研究，推测该反应可能的反应路径为Cp_2TiCl_2首先与MeOLi作用形成$Cp_2Ti(OMe)Cl$中间体，该中间体再与HBpin反应生成Cp2Ti(H)Cl，最后通过分子间还原消除氢气形成$Cp_2Ti^{III}Cl$物种，该物种可作为单电子还原剂来引发烷基卤代物参与的自由基反应。

该研究发展了前过渡金属钛催化体系，实现了烷基卤代物和硼烷（HBpin、HBCat）之间反应制备烷基硼酸酯的方法，并对反应机理进行了初步研究，揭示了一种可能的自由基反应途径。相关成果在线发表在《德国应用化学》)上。研究工作由博士生王先津和访问学者崔朋雷共同完成。研究工作得到国家自然科学基金、江苏省自然科学基金的资助。

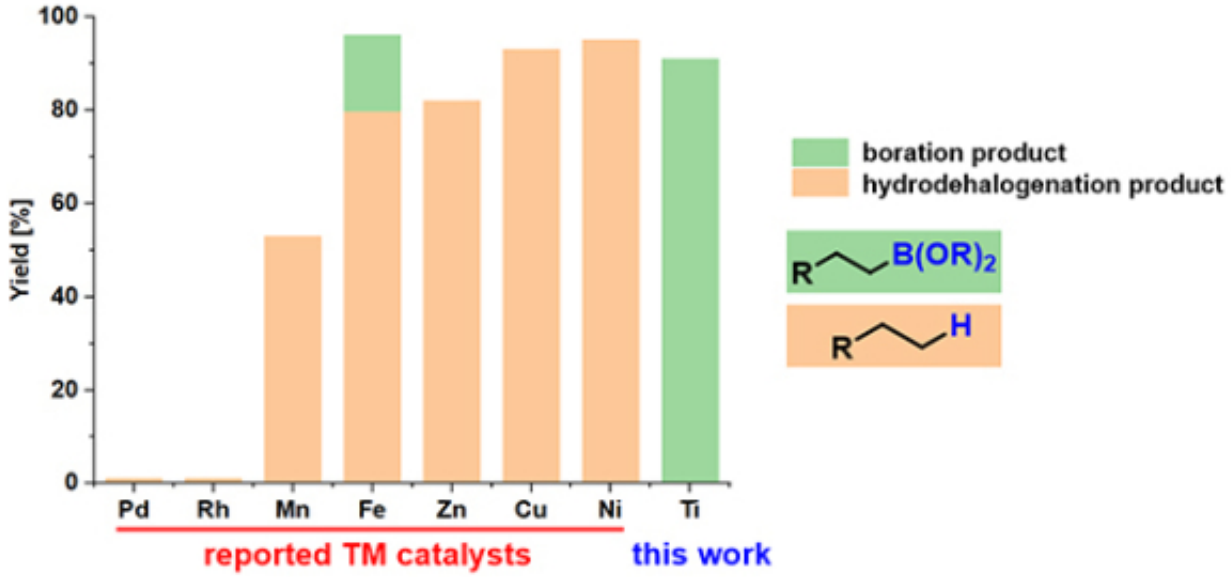


图1.钛催化体系和已知后过渡金属催化体系比较

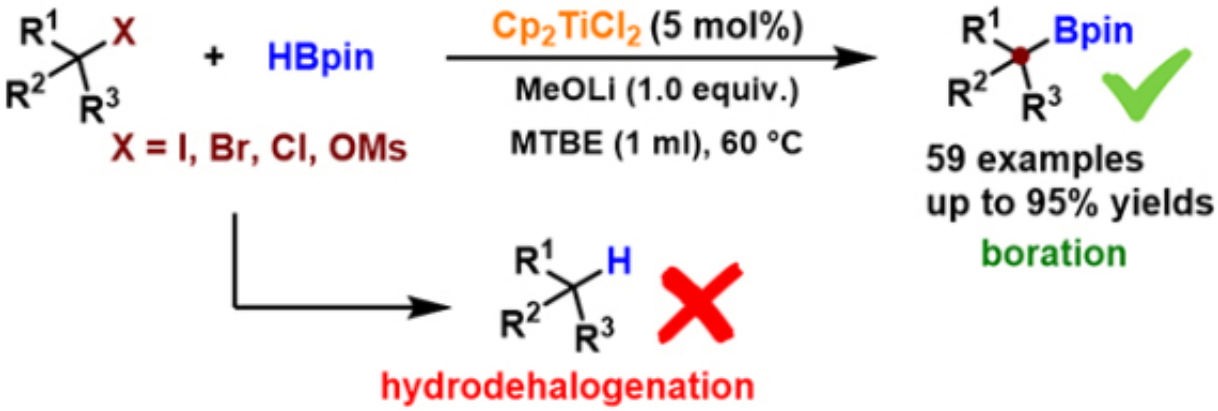


图2.钛催化的烷基卤代物和硼烷直接硼化反应

研究团队单位：兰州化学物理研究所

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发