光激发四配位硼重排反应及机理研究取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/40514.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！

光激发四配位硼重排反应及机理研究取得进展。 β
-氮杂环酮类骨架是合成含 β
-氮杂环叔醇活性分子的关键前体，此类叔醇结构存在于抗真菌药Quilseconazole及多种白细胞介素-1受体拮抗剂等临床活性分子中。然而，以
此类 β
-氮杂环酮为原料构建相应叔醇，面临基态与激发态的双重挑战。在基态下，该类化合物因热力学倾向于转变为稳定的烯醇式互变异构体，导致羰基亲电性丧失、反应活性受限；在激发态下，烯醇式的激发态分子内质子转移非辐射衰减过程极其迅速，导致激发态能量迅速失活，从而无法发生高效的化学转化。

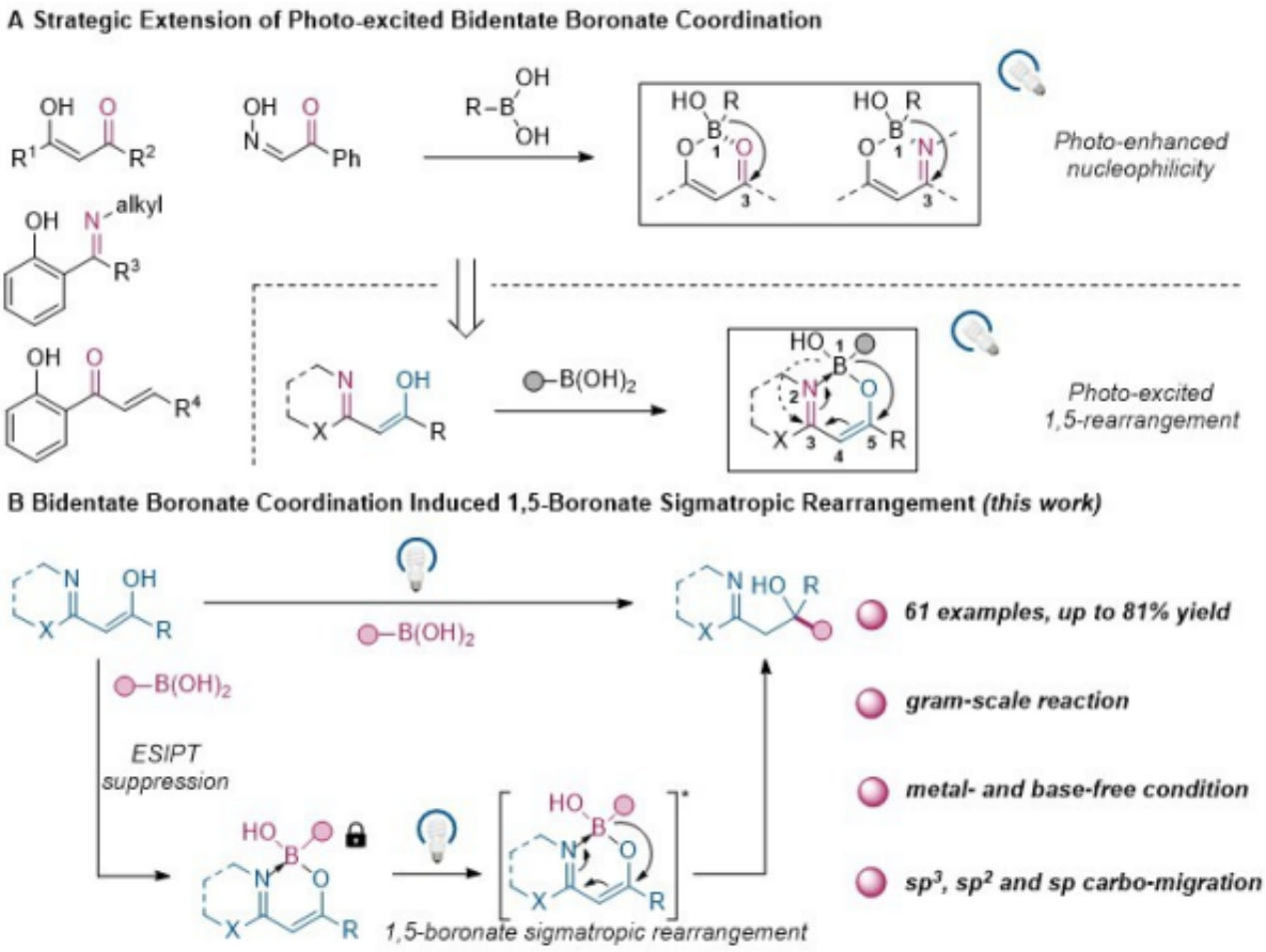
近日，中国科学院上海有机化学研究所等团队在光激发四配位硼重排反应及机理研究中取得进展。团队利用双齿硼配位策略，抑制烯醇底物的超快激发态分子内质子转移非辐射衰减过程，通过光化学1,5-硼协同迁移机理，实现 β-氮杂环叔醇的高效合成。

团队在前期硼酸原位活化策略与光化学1,3-硼迁移策略研究的基础上发现，有机硼的光化学迁移并非源于激发态下有机硼酸酯
亲核加成性能的增强，而是涉及新的 σ
迁移重排机理。据此，团队打破有机硼迁移空间距离与底物电性限制，将其推进至远程1,5-硼迁移体系。该策略利用 β
-氮杂环烯醇中的氮原子与羟基原位螯合硼酸，组装成刚性四配位硼螯合物，作为动力学“锁”，锁定了活性构象。光激发后，该体系绕过激发态分子内质子转移失活路径，通过超快瞬态吸收光谱与理论计算证实的闭壳层协同反应历程，驱动硼上的烷基、烯基及炔基基团向烯醇端位精准迁移。

该研究克服了低亲电性烯醇端位的活化难
题，为高价值 β
-氮杂环叔醇骨架的绿色、高效构建提供了新的光化学策略，并在理论上拓展了激发态有机硼远程重排反应的科学内涵，突破了传统基态有机硼迁移的空间距离与底物电性限制。同时，该成果表现出的优异化学选择性与温和反应条件，为含氮杂环复杂活性分子的后期精准修饰及新药研发提供了原子经济性的实用工具。

相关研究成果发表在*JACS*
*Au*上。研究工作得到国家自然科学基金委员会、中国科学院等的支持。

论文链接



光激发1,5-硼协同迁移至烯醇反应策略

研究团队单位：上海有机化学研究所

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