

分类号：  
学 号：20212007032

密 级：公开  
单位代码：10759

# 石河子大学

## 硕 士 学 位 论 文



### 无金属条件下有机硼参与的自由基反应的实验 和理论研究

学 位 申 请 人	杨金波
指 导 教 师	徐亮 教授
申请学位门类级别	理学硕士
学 科 、 专 业 名 称	化学
研 究 方 向	有机合成
所 在 学 院	化学化工学院

中国·新疆·石河子

2024 年 6 月

分类号：  
学号：20212007032

密级：公开  
单位代码：10759

# 石河子大学

## 硕士学位论文



### 无金属条件下有机硼参与的自由基反应的实验 和理论研究

学位申请人	杨金波
指导教师	徐亮 教授
申请学位门类级别	理学硕士
学科、专业名称	化学
研究方向	有机合成
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子

2024年6月

**Experimental and theoretical research on free radical reactions  
involving organic boron under metal-free conditions.**

A Dissertation Submitted to

**Shihezi University**

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

**Master of Natural Science**

**Jinbo Yang**

**(Organic chemistry)**

Dissertation Supervisor: Prof. Liang Xu

June, 2024

# 石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

## 学位论文独创性声明

本人所提交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名：杨余波

时间： 2024 年 5 月 16 日

## 使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名：

杨余波

时间： 2024 年 5 月 16 日

导师签名：

杨余波

时间： 2024 年 5 月 16 日

## 摘要

伴随着绿色化学理念的兴起，非金属催化体系因具有较低的毒性、较好的环境兼容性以及良好的稳定性受到了化学研究人员的广泛关注。然而与传统的金属催化体系相比，非金属催化体系在反应活性，产物选择性以及底物适用性方面仍存在较大差距。因此，开发高活性，高选择性的非金属催化体系成为了当前研究的重要方向。

由于三配位硼原子具有空的  $p$  轨道，这使得三配位有机硼试剂表现出一定的路易斯酸性，对亲核试剂显示出高效的活化能力。其次，通过控制 B-B 或 B-Si 键的断裂，可以生成不同类型的自由基并参与反应，从而产生多样化的产物。此外，一些有机硼化合物还可以作为光电功能材料，尤其是四配位有机硼化合物，广泛应用于光敏材料、生物成像、荧光探针等方面。当四配位有机硼化合物应用于光催化的有机反应时，反应也可以激发出自由基中间体，从而继续后续的光化学转化。基于此，本论文主要探索了无金属条件下有机硼参与的自由基反应。

本文研究内容主要分为如下三个部分：

(1) 本章工作是对硼自由基催化的环加成反应制备双环[3.1.1]庚烷这一实验研究进行理论计算以探究其反应机理。旨在实验结果的基础上，应用密度泛函理论 (DFT) 对该反应机理进行了深入探究，并对反应过程中可能存在的竞争反应的问题进行了讨论。计算发现吡啶-硼自由基 (PyBpin $\cdot$ ) 是反应发生的关键催化剂，并且该反应通过自由基转移， $[2\sigma + 2\sigma]$  环加成以及催化剂再生和产物生成这三个过程从而实现双环[3.1.1]庚烷的合成。

(2) 本章工作为硅基硼酸酯试剂作为硅自由基前体参与的 Smiles 重排反应研究。该策略使用性质相对稳定且易于获得的硅基硼酸酯试剂作为硅自由基源，在无金属条件下能够以中等的产率获得相应的酰胺产品。同时该策略也是首次通过 Smiles 重排策略实现烯烃的双官能团化 (硅基化和芳基化) 反应。

(3) 本章工作为无金属条件下可见光介导的有机硼催化硅烷合成硅醇的反应研究。该策略使用新型四配位有机硼化合物作为光催化剂，各类硅烷作为起始原料，在无金属的条件下以优异的产率获得产物硅醇，产率最高可以到达 95%。随后进行了克级实验，探索反应的实用性。机理研究表明，该反应为超氧自由基参与的反应。

**关键词：**有机硼；光催化剂；自由基；无金属

## Abstract

Along with the emergence of green chemistry, metal-free catalytic systems have received extensive attention from chemical researchers due to their low toxicity, good environmental compatibility and good stability. However, compared with traditional metal catalytic systems, metal-free catalytic systems still have a big gap in reactivity, product selectivity and substrate applicability. Therefore, the development of metal-free catalytic systems with high activity and high selectivity has become an important direction of current research.

Since the three-coordinated boron atoms have empty *p* orbitals, this makes the three-coordinated organoboron reagents exhibit a certain Lewis acidity and show an efficient activation ability for nucleophilic reagents. Secondly, by controlling the breaking of B–B or B–Si bonds, different types of radicals can be generated and involved in the reaction, resulting in diverse products. In addition, some organoboron compounds can be used as optoelectronic functional materials, especially tetra-coordinated organoboron compounds, which are widely used in photosensitive materials, bio-imaging and fluorescent probes. When tetra-coordinated organoboron compounds are applied to photocatalytic organic reactions, the reactions can also excite radical intermediates to continue the subsequent photochemical transformations. Based on this, this thesis focuses on exploring the free radical reactions involving organoboron under metal-free conditions.

The research in this thesis is mainly divided into the following three parts:

(1) The work in this chapter is to carry out theoretical calculations to investigate the reaction mechanism of an experimental study on the preparation of bicyclo[3.1.1]heptanes by a boron radical-catalysed cycloaddition reaction. On the basis of the experimental results, density functional theory (DFT) was applied to investigate the reaction mechanism in depth, and the problem of possible competing reactions during the reaction is discussed. The calculations revealed that pyridine-boron radical (PyBpin•) is the key catalyst for the reaction to take place and that the reaction proceeds through three processes, namely radical transfer,  $[2\sigma + 2\sigma]$  cycloaddition as well as catalyst regeneration and product generation, leading to the synthesis of bicyclo[3.1.1]heptanes.

(2) The work in this chapter is a study of the Smiles rearrangement reaction involving silicoborate esters reagents as silyl radical precursors. This strategy uses a relatively stable and readily available silicoborate esters reagent as a source of silyl radicals, and the corresponding amide products can be obtained in moderate yields under metal-free conditions. This strategy is also the first difunctionalization (silylation and arylation) of olefins by Smiles rearrangement reaction.

(3) The work in this chapter is a study of the visible light-mediated organoboron-catalyzed metal-free

synthesis of silanols from silanes. The strategy uses a novel tetra-coordinated organoboron compound as a photocatalyst and various types of silanes as starting materials to obtain the product silanols in excellent yields up to 95% under metal-free conditions. Subsequently, gram-scale experiments were carried out to explore the practicality of the reaction. Mechanistic studies have shown that the reaction is one involving superoxide radicals.

**Key words:** organoboron; photocatalyst; free radical; metal-free

# 目录

摘要.....	I
<b>Abstract</b> .....	II
第 1 章 文献综述.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 烷基和硅基硼试剂的发展及应用.....	1
1.2.1 烷基氟硼酸钾盐试剂的发展及其应用.....	2
1.2.2 烷基硼酸酯试剂的发展及其应用.....	4
1.2.3 烷基硼酸试剂的发展及其应用.....	6
1.2.4 硅基硼酸酯试剂的发展及其应用.....	8
1.3 有机硼光催化剂的发展及其应用.....	10
1.4 硼自由基的发展及其应用.....	15
1.4.1 氮杂环卡宾-硼烷配合物产生硼自由基及其应用.....	15
1.4.2 吡啶-联硼酸酯配合物产生硼自由基及其应用.....	18
1.5 本文的研究意义.....	20
第 2 章 硼自由基催化的环加成反应制备双环[3.1.1]庚烷的理论研究.....	21
2.1 研究背景及本章工作概述.....	21
2.1.1 计算化学的研究背景.....	21
2.1.2 自由基介导的环化级联反应的研究背景.....	21
2.1.3 本章工作概述.....	25
2.2 计算细节.....	26
2.3 结果与讨论.....	26
2.3.1 模型简化.....	26
2.3.2 势能面及讨论.....	27
2.3.3 反应选择性的讨论.....	33
2.3.4 计算数据.....	37
2.4 本章小结.....	39
第 3 章 硅基硼酸酯试剂作为硅自由基前体参与的 Smiles 重排反应.....	40
3.1 研究背景及本章工作概述.....	40
3.1.1 Smiles 重排反应简介.....	40
3.1.2 通过 Smiles 重排策略实现烯炔和炔炔双官能团化反应研究现状.....	41

3.1.3 本章工作概述.....	43
3.2 实验设计.....	44
3.2.1 设计基础.....	44
3.2.2 设计反应.....	45
3.3 试剂和仪器.....	46
3.3.1 实验装置.....	46
3.3.2 实验仪器.....	46
3.3.3 主要试剂.....	47
3.4 结果与讨论.....	47
3.4.1 模型反应的探索.....	47
3.4.2 底物适用性研究.....	54
3.4.3 机理实验.....	56
3.4.4 反应机理.....	56
3.5 实验部分.....	57
3.5.1 模型反应实验过程.....	57
3.5.2 原料的制备.....	57
3.6 产物数据表征.....	58
3.7 本章小结.....	60
第4章 无金属条件下可见光介导的有机硼催化硅烷合成硅醇的反应研究.....	61
4.1 研究背景及本章工作概述.....	61
4.1.1 硅醇的研究意义.....	61
4.1.2 硅醇合成的研究现状.....	61
4.1.3 本章工作概述.....	63
4.2 实验设计.....	63
4.2.1 设计基础.....	63
4.2.2 设计反应.....	64
4.3 试剂和仪器.....	65
4.3.1 实验装置.....	65
4.3.2 实验仪器.....	66
4.3.3 主要试剂.....	66
4.4 结果与讨论.....	67
4.4.1 模型反应的探索.....	67
4.4.2 底物适用性研究.....	74
4.4.3 克级反应.....	75

4.4.4 机理实验 .....	76
4.4.5 反应机理 .....	78
4.5 实验部分 .....	78
4.5.1 硅醇的合成步骤 .....	78
4.5.2 硅烷的合成步骤 .....	79
4.5.3 光催化剂的合成步骤 .....	80
4.6 产物数据表征 .....	81
4.7 本章小结 .....	86
第 5 章 总结与展望 .....	87
5.1 总结 .....	87
5.2 展望 .....	87
参考文献 .....	89
附录 .....	98
致谢 .....	100
作者简介 .....	101

## 第 1 章 文献综述

### 1.1 引言

自 1900 年，首例可以稳定存在的自由基被 Moses Gomberg 发现，自由基化学开启了长达 100 多年的发展之路。特别是进入 21 世纪，光催化的广泛应用，自由基化学的到了蓬勃发展。但是，自由基反应的不确定性和不可预测性严重限制了其工业化的进展。因此开发新型的自由基反应体系就显得格外重要。

由于有机硼化合物具有多样化的电子结构和多功能的应用，因此在学术界和工业界引起了广泛关注。诺贝尔奖曾两次授予有机硼化学，这也同时表明了硼元素在有机合成领域的重要地位。大量的有机硼化合物种类，例如 Piers 硼烷、二硼烷、有机三氟硼酸盐、硼阳离子和硼酸等，在有机合成中被广泛应用作试剂或催化剂。此外，作为主族化学的一个里程碑，受阻路易斯酸碱对（FLPs）的发展大大加速并扩展了硼化合物在小分子活化和催化转化中的应用<sup>[1]</sup>。随着对硼化学不断地深入研究，人们发现具有空的  $p$  轨道的硼试剂存在一定的特殊性，例如一些三配位的有机硼试剂不仅可以替代金属催化剂在环加成反应中发挥作用，而且还可以实现一些之前难以发生的反应。综上所述将有机硼试剂运用在自由基反应中成为了我们主要研究目标。

### 1.2 烷基和硅基硼试剂的发展及应用

在过去的十年里，基于氧化还原反应的自由基化学取得了巨大的发展，这极大的促进了新的自由基前体的开发。通过单电子转移（SET）过程使得 C-B 键和 Si-B 键断裂从而产生烷基和硅基自由基成为了一种新的自由基产生方法。具体来说，烷基硼试剂和硅基硼试剂与路易斯碱试剂结合所产生的络合物具有较低氧化电位，可以在非常温和的光化学或电化学条件下被氧化，生成各种烷基自由基和硅基自由基。本小节将着重介绍烷基硼试剂和硅基硼试剂通过 SET 过程产生烷基自由基和硅基自由基的最新进展以及所产生的自由基在后续转化中的应用。

### 1.2.1 烷基氟硼酸钾盐试剂的发展及其应用

伴随着自由基化学在近十年的蓬勃发展，大量新颖的自由基前体被开发。由于可以在非常温和的条件下通过单电子转移 (SET) 过程发生 C-B 键断裂获得烷基自由基，因此烷基硼试剂作为自由基前体得到了科研工作者的持续关注。

在 2012 年 Koike 课题组发现当使用  $[\text{Ir}[\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy}]_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$  作为光敏剂，苄基三氟硼酸钾盐作为自由基前体，同时添加 TEMPO 试剂作为自由基捕获剂，在丙酮溶液中光照 (425 nm 蓝光) 8 小时，可以以 99% 的产率得到 TEMPO 和苄基自由基的加合物 **3** (图 1-1)。这一化合物的发现也证明了通过光氧化还原策略可以成功的将苄基氟硼酸钾盐的 C-B 键断裂从而生成烷基自由基<sup>[2]</sup>。

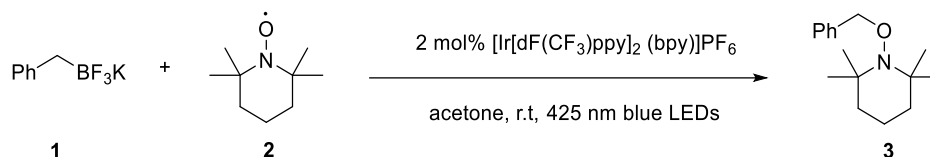


图 1-1 苄基氟硼酸钾盐和 TEMPO 试剂的反应

Figure 1-1 The reaction of potassium benzyl fluoroborate salt with TEMPO reagent

随后该课题组通过该策略实现了 C-C 键的构建。该策略使用 1 当量的苄基氟硼酸钾盐 **1** 作为自由基前体，4 当量的缺电子烯烃 **4** 作为自由基受体， $[\text{Ir}[\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy}]_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$  作为光催化剂，425 nm 蓝光作为光源，于室温下在丙酮和甲醇的混合溶剂中光照 8h，可以以 81% 的产率获得苄基自由基和烯烃的加成产物 **5** (图 1-2)。随后该课题组对反应机理进行了探索并提出可能的机理，首先在光照条件下，基态光催化剂  $\text{Ir}^{\text{III}}$  会被激发到激发态  $\text{Ir}^{\text{III}*}$ ，随后激发态的光催化剂  $\text{Ir}^{\text{III}*}$  会和苄基氟硼酸钾盐通过单电子转移过程生成苄基自由基 **6** 和被还原的光催化剂  $\text{Ir}^{\text{II}}$ ，生成的苄基自由基 **6** 会被缺电子烯烃 **4** 迅速捕获生成烷基自由基中间体 **7**，烷基自由基中间体 **7** 会和光催化剂  $\text{Ir}^{\text{II}}$  再次通过单电子转移过程生成中间体 **8** 和基态光催化剂  $\text{Ir}^{\text{III}}$ ，随后生成的中间体 **8** 在甲醇溶液中质子化产生 C-C 偶联产物 **5**<sup>[2]</sup> (图 1-2)。

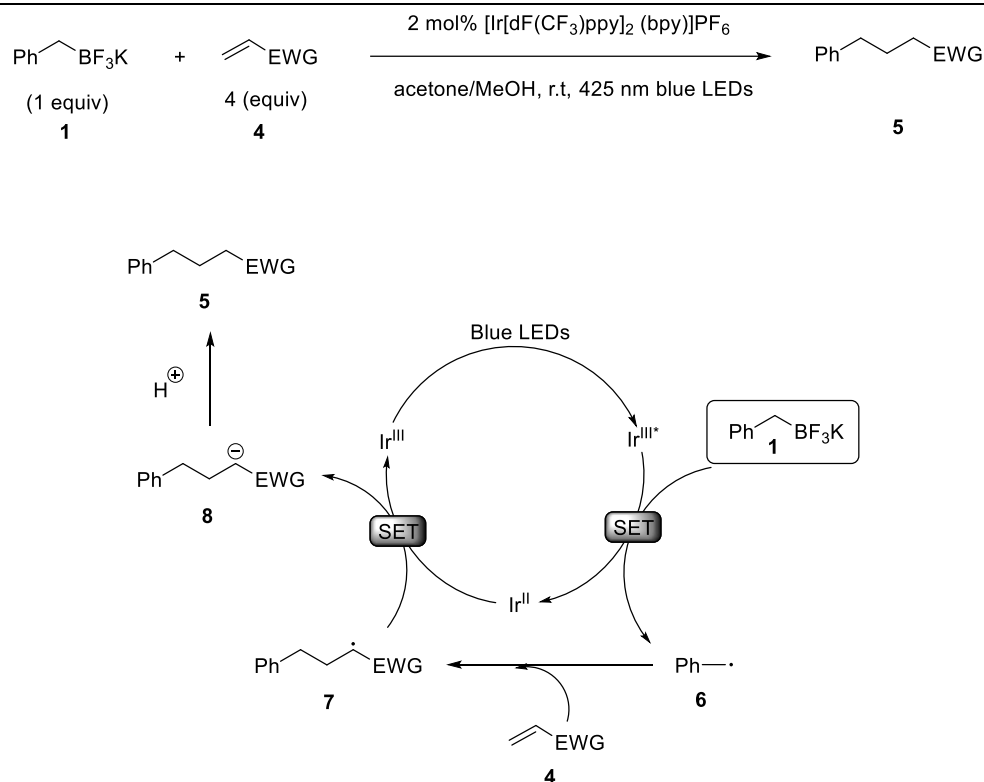


图 1-2 苄基氟硼酸钾盐和缺电子烯烃的反应机理

Figure 1-2 The reaction mechanism of potassium benzyl fluoroborate salt and electron-deficient olefins

2013 年陈以昀课题组通过光氧化还原策略实现了脱硼炔化反应<sup>[3]</sup>, 该反应以烷基氟硼酸钾盐 **9** 为自由基前体, 炔烃 **10** 为自由基受体, Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> 为光催化剂, 在室温条件下光照 5 小时, 可以以 76% 的产率得到烷基取代的炔烃 **11**。该策略广泛的底物适用性、优异的化学选择性以及温和的反应条件为 C(sp<sup>3</sup>)-C(sp)键偶联反应带来了突破性的进展 (图 1-3)。

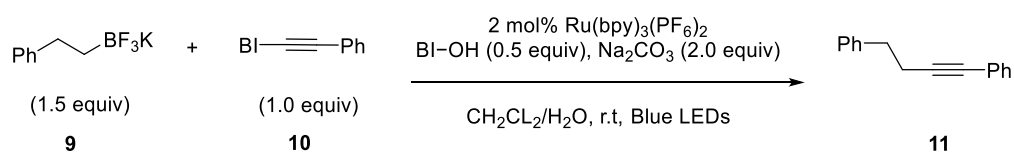


图 1-3 脱硼炔化的反应

Figure 1-3 The reaction deborylative alkylation

2018 年, 徐海超课题组通过融合光氧化还原催化策略和电催化策略, 开发了一种利用氟硼酸钾盐对喹啉、喹啉酮、苯并噻唑和嘌呤等杂环化合物以及活性生物化合物 (伏立康唑、奎尼丁、喜树碱) 进行 C-H 烷基化的方法<sup>[4]</sup>。该方法不仅无需化学氧化剂, 而且无论一级、二级和三级烷基氟硼酸钾盐和多种杂环芳烃进行反应, 都具有出色的区域选择性和化学选择性 (图 1-4)。

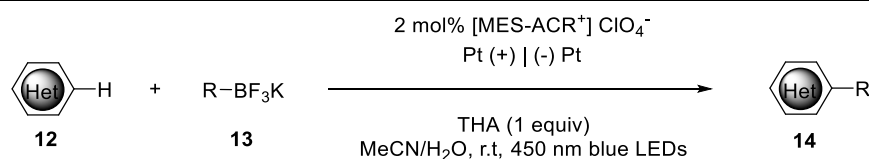


图 1-4 杂环芳烃和氟硼酸钾盐的 C-H 烷基化反应

Figure 1-4 C-H alkylation reaction of heterocyclic aromatics with potassium fluoroborate salts

同年厦门大学龚磊课题组通过使用铜(II)双噁唑啉配合物(Cu<sup>II</sup>-BOX)作为催化剂,使得苄基氟硼酸钾盐在该催化体系下实现了 C-B 键的断裂并生成苄基自由基,随后生成的苄基自由基对亚胺进行加成从而实现亚胺的烷基化反应<sup>[5]</sup>。简单的催化体系以及可微调的手性配体使得所合成的手性胺具有较高的对映选择性,为今后开发绿色不对称合成方法提供了有效的平台(图 1-5)

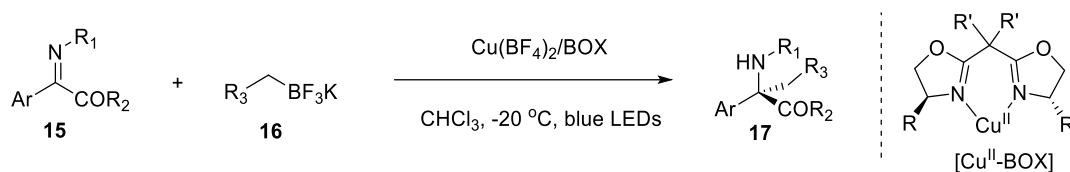


图 1-5 亚胺的烷基化反应

Figure 1-5 Alkylation reaction of imines

## 1.2.2 烷基硼酸酯试剂的发展及其应用

随着对烷基硼试剂的不断开发,烷基硼酸酯试剂也逐渐进入了科研工作者的视线。由于烷基硼酸酯试剂和路易斯碱所结合的络合物极易通过单电子氧化过程产生烷基自由基,因此烷基硼酸酯试剂在有机反应中常常扮演着自由基前体的角色。

2019 年, Aggarwal 课题组发现烷基硼酸酯试剂 **18** 可以和苯基锂试剂发生反应并在原位生成芳基硼酸酯络合物 **19**。该络合物具有较低的氧化电位,可以在温和的条件下进行单电子氧化过程生成烷基自由基,随后所生成的烷基自由基会和烯烃发生自由基加成-极性环化的级联反应,从而实现多样化结构的环丁烷骨架的构建<sup>[6]</sup>(图 1-6)。

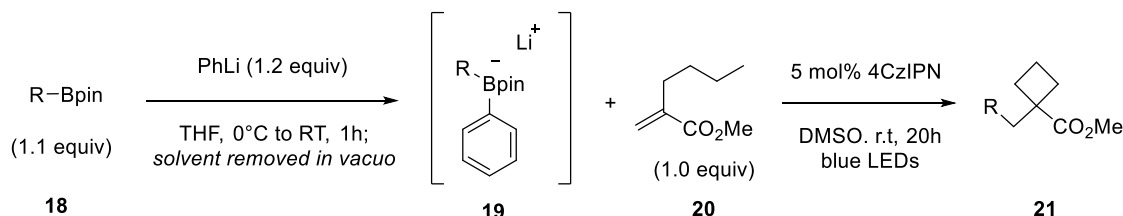


图 1-6 环丁烷骨架的合成

Figure 1-6 Synthesis of cyclobutane scaffold

同年 8 月, Aggarwal 课题组发现 1,2-双硼酸酯 **22** 和芳基锂反应所形成的络合物 **23**

可以脱单硼产生一级碳自由基 **24**，随后发生 1,2-硼迁移反应，得到了在热力学上更有利的二级烷基自由基 **25**，这些自由基可以被缺电子烯烃捕捉并通过单电子转移过程得到最终产物 **28**<sup>[7]</sup> (图 1-7)。

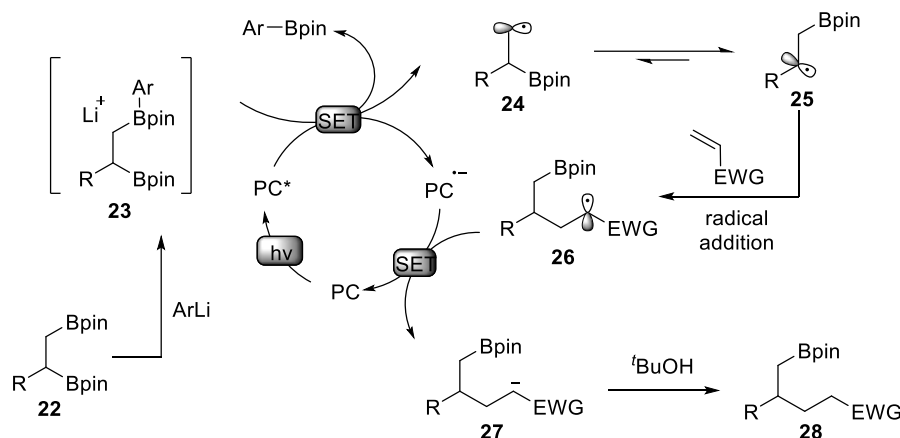


图 1-7 光氧化还原策略下通过 1, 2 硼迁移产生烷基自由基的反应机理

Figure 1-7 Reaction mechanism of alkyl radical generation via 1,2-boron migration under photooxidative-reductive strategy

受到 Aggarwal 课题组工作的启发，2021 年刘超课题组发现 NaOH 和 NaOMe 可作为路易斯碱用来活化烷基硼酸酯 **29** 并得到相应的络合物 **32**，所得到的络合物 **32** 较烷基硼酸酯相比具有更低的氧化电位，因此可以在温和的条件下通过 SET 过程产生烷基自由基。通过此络合物刘超课题组实现了烷基硼酸酯 **29** 和炔基苯磺 **30** 的炔基化反应，并得到炔基化产物 **31** (图 1-8)。在此反应中 NaOMe 被用作活化一级和二级烷基硼酸酯试剂的路易斯碱，而对于体积庞大的三级烷基硼酸酯试剂，可以使用 NaOH 作为路易斯碱将其活化继而进行后续的反应。该策略反应条件温和且对各种官能团具有较好的耐受性，为其之后的应用提供了良好的基础<sup>[8]</sup>。

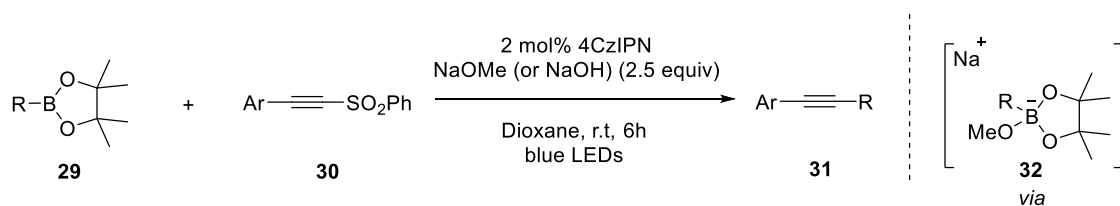


图 1-8 无金属条件下烷基硼酸酯的炔基化反应

Figure 1-8 Alkynylation reaction of alkyl boronic esters under metal-free conditions

受到上述工作的鼓舞，大量的路易斯碱被用来尝试活化烷基硼酸酯<sup>[9,10]</sup>，例如 4-二甲基氨基吡啶 (DMAP)，3-羟基喹啉或三苯基膦被验证可以活化烷基硼酸酯试剂并形成相应的络合物，随后通过光氧化过程形成相应的烷基自由基。Ley 课题组利用这一发现实现了烷基硼酸酯 **33** 和缺电子烯烃 **34** 的 C-C 键偶联反应，成功合成了 50 多种结构和功能多样的产物<sup>[10]</sup> (图 1-9)。这种新的活化方法将促进烷基硼酸酯试剂在其他自由基反

应中的广泛应用。

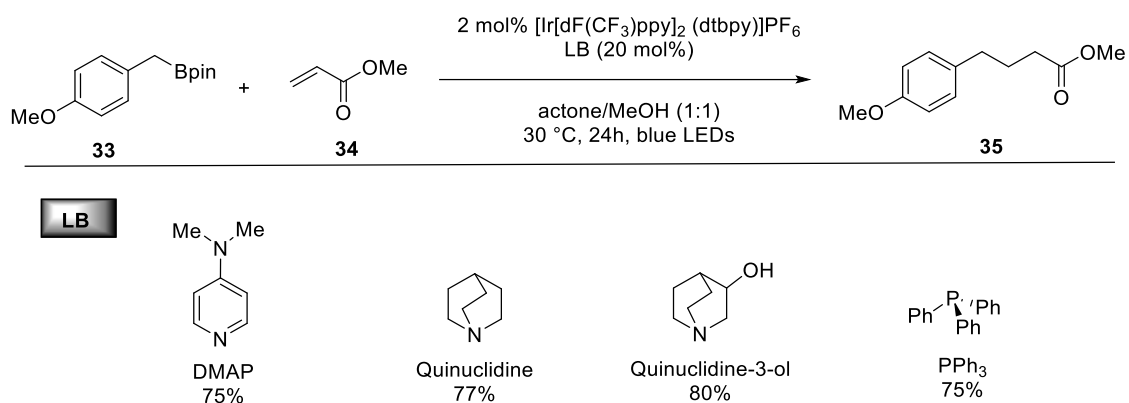


图 1-9 烷基硼酸酯和缺电子烯烃的 C-C 键偶联反应

Figure 1-9 C-C bond coupling reaction of alkyl borate esters and electron deficient alkenes

### 1.2.3 烷基硼酸试剂的发展及其应用

伴随着烷基氟硼酸钾盐和烷基硼酸酯试剂的迅速发展，烷基硼酸由于其同样具有可以被路易斯碱活化的特性，于是也在近些年得到了科研工作者的广泛关注。利用烷基硼酸作为烷基自由基的来源，可以方便的实现以前许多难以实现或者不能实现的反应。

2021 年许孝良课题组利用烷基硼酸作为烷基自由基前体，实现了多取代的三氟甲基烯烃的合成<sup>[11]</sup> (图 1-10)。在此反应中 1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷 (DABCO) 作为路易斯碱用来活化烷基硼酸 **36**，并形成了烷基硼酸和 DABCO 的络合物，该络合物具有较低的氧化电位可以和激发态的光催化剂通过单电子转移过程生成相应的烷基自由基，随后生成的烷基自由基迅速被烯烃 **37** 捕获进而完成后续过程得到多取代的三氟甲基烯烃 **38**。该反应条件温和，底物适应性好并且只需要少量的路易斯碱和无机碱即可催化循环。

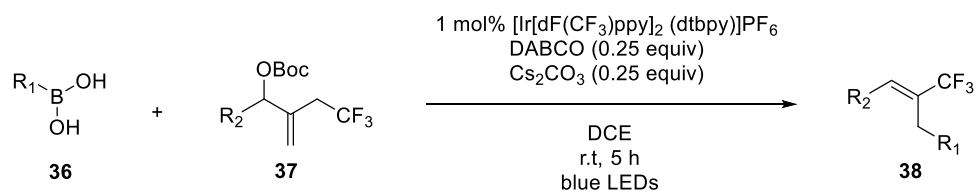


图 1-10 多取代三氟甲基烯烃的合成

Figure 1-10 Synthesis of Multi-substituted trifluoromethyl alkene

同年，汪清民课题组实现了在室温条件下可见光介导的烷基硼酸和烯基硼的烯基化反应<sup>[12]</sup> (图 1-11)。该反应首先形成了亚磺酸根阴离子/烷基硼酸络合物 **42**，随后该络合物和激发态的光催化剂通过单电子转移过程形成相应的烷基自由基，该烷基自由基会与烯基硼 **40** 发生加成-消除反应，生成烯基化产物 **41**。在此策略中活化烷基硼酸的路易斯碱无需外部提供，而是烷基自由基和烯基硼的加成产物通过与光催化剂完成单电子转