

综述

# 金属基催化剂催化不饱和烃的硼氢化反应研究进展

宋晓楠, 陈颖, 陕绍云\*, 支云飞, 胡天丁\*

(昆明理工大学 化学工程学院, 云南 昆明 650500)

**摘要:** 硼氢化反应是合成有机硼化合物的主要方式之一, 因其条件温和、操作简便、原子利用率高而受到广泛关注。在过去几十年里, Rh、Ir、Pd 等贵金属基材料是硼氢化反应的首选催化剂, 但成本高、毒性大的特点限制了其广泛应用。近 10 年来, 碱土金属以及 Fe、Co、Ni 等过渡金属因为储量丰富、价格低廉、催化效果良好, 在催化硼氢化反应领域蓬勃发展, 具有广阔的应用潜力。主要综述了近 5 年内过渡金属及碱土金属基催化剂催化不饱和烃的硼氢化反应研究进展。指出了这些金属基催化剂存在的问题, 并对其未来发展方向进行了展望。

**关键词:** 硼氢化反应; 催化剂; 过渡金属; 贵金属; 廉价过渡金属; 碱土金属; 不饱和烃

中图分类号: O627.31; O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 05-0978-11

## Research progress in metal-based catalysts for hydroboration of unsaturated hydrocarbons

SONG Xiaonan, CHEN Ying, SHAN Shaoyun\*, ZHI Yunfei, HU Tianding\*

(Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, Yunnan, China)

**Abstract:** Hydroboration, one of the main methods for organoboron compound synthesis, has received much attention because of its mild conditions, simple operation and high atomic utilization. Though materials containing noble metals such as Rh, Ir, and Pd have been the catalysts of primary choice for hydroboration in the past decades, their widespread applications are limited due to high cost and toxicity. In recent decade, alkaline earth metals and transition metals such as Fe, Co and Ni have been recognized in the field of catalytic hydroboration because of their abundant reserve, low price and high catalytic performance, showing broad application potential. Herein, the research progress on transition metals-based and alkaline earth metals-based catalysts for hydroboration catalysis of unsaturated hydrocarbons in five years was mainly reviewed. The existing problems and future development directions of these metal-based catalysts were also discussed.

**Key words:** hydroboration; catalysts; transition metals; precious metals; cheap transition metals; alkaline earth metals; unsaturated hydrocarbons

有机硼化物是不饱和烃功能化的主要产品之一, 其 C—B 键可进一步转化 C—C、C—O、C—N 等共价键<sup>[1-3]</sup>, 是合成高附加值化工产品的重要中间体<sup>[4-7]</sup>。此外, 有机硼化物具有优异的水稳定性和独特的电子结构, 已广泛应用于表面活性剂、偶联剂、阻燃剂、缓蚀剂、抑菌剂等材料的制备中<sup>[8-9]</sup>。传统

制备有机硼化物的方法是采用活泼金属试剂(如格氏试剂)与含硼化合物进行反应, 但此方法存在底物普适性差和原子经济性低等缺点, 难以广泛应用。1956 年, BROWN 等<sup>[10]</sup>报道了硼烷与不饱和烃加成制备有机硼化物, 并将该反应命名为硼氢化反应。该反应具有操作简便、反应条件温和、原子利用率

收稿日期: 2022-08-08; 定用日期: 2022-11-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220738

基金项目: 国家自然科学基金(22162016、22068023); 云南省基础研究计划青年项目(202201AU070083); 倪永浩院士工作站(2019IC002); 云南省科技厅重大科技专项计划(202002AB080002); 云南省“万人计划”基金(YNWR-QNBJ-2018-198); 昆明市科学技术局科技计划基金(2019-1-G-25318000003480); 昆明市科学技术局科技创新要素聚集计划重点项目(2019-1-A-24657)

作者简介: 宋晓楠(1995—), 男, 硕士生, E-mail: sxn171488@163.com。联系人: 陕绍云(1978—), 女, 教授, E-mail: shansy411@163.com; 胡天丁(1991—), 男, 副教授, E-mail: teddyhu1991@163.com。

高等优点,符合绿色化学的核心原则,为有机硼化物的合成提供了新思路。

乙硼烷 ( $B_2H_6$ )、硼烷-四氢呋喃配合物 ( $BH_3 \cdot THF$ ) 和烷基硼烷 [如 9-硼双环[3.3.1]壬烷 (9-BBN)] 等拥有较为活泼的化学性质,通常无需催化剂即可与不饱和烃发生硼氢化反应<sup>[11-12]</sup>。然而,由于这些硼烷活性高,对空气和水极其敏感,严重限制了其在硼氢化反应领域的应用。而儿茶酚硼烷 (HBcat)、频哪醇硼烷 (HBPIn) 以及联硼酸频哪醇酯 ( $B_2Pin_2$ ) 等硼化试剂化学性质较为稳定,更适合作为硼源参与硼氢化反应。但稳定的化学性质也使其难以与不饱和烃发生反应,只有在苛刻的条件或引入催化剂的条件下才能获得令人满意的反应速率<sup>[13]</sup>。

1985 年, MÄNNIG 等<sup>[14]</sup>采用威尔金森催化剂 [三(三苯基膦)合氯化铑,其化学式为  $RhCl(PPh_3)_3$ ] 催化 HBcat 与 5-己烯-2-酮硼氢化反应 (图 1), 得到了具备化学选择性的 2-羰基己烷基硼酸酯, 此后国内外学者在金属基硼氢化催化剂方面开展了大量的探索工作<sup>[15-19]</sup>。

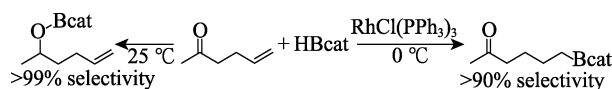


图 1 5-己烯-2-酮与 HBcat 的硼氢化反应<sup>[14]</sup>

Fig. 1 Hydroboration of 5-hexene-2-one with HBcat<sup>[14]</sup>

本文对近 5 年内过渡金属及碱土金属基催化剂催化炔烃和烯炔硼氢化反应进行了综述,并对典型反应的机理做出了阐释。同时分析了现阶段不饱和烃硼氢化反应领域中金属基催化剂存在的不足,并提出了解决办法。

## 1 过渡金属基催化剂催化不饱和烃的硼氢化反应

在众多过渡金属基催化剂催化反应中,不饱和烃硼氢化反应一直是研究的热点,其产物烷基和烯基硼化物已广泛应用于医药化工等功能化材料合成。因此,开发简单、高效的不饱和烃硼氢化反应应用催化剂具有重要意义<sup>[20-21]</sup>。按照硼氢化反应应用催化剂的发展,下面将对贵金属及廉价过渡金属基催化剂催化不饱和烃的硼氢化反应进行介绍。

### 1.1 贵金属基催化剂催化不饱和烃的硼氢化反应

在过去几十年中, Ir、Rh、Ru、Pd 等贵金属基催化剂因其良好的催化性能而广泛应用于有机合成领域。其中, Rh 和 Ir 基催化剂在催化不饱和烃硼氢化反应中不仅表现出优异的化学选择性和区域选择性,还具备良好的底物普适性,其相关报道往往处于硼氢化反应的研究前沿<sup>[22]</sup>。

#### 1.1.1 贵金属基催化剂催化炔烃的硼氢化反应

Rh 基催化剂具有较高的催化效率和优异的区域选择性,已广泛应用于各类硼氢化反应中<sup>[12,21]</sup>。1996 年, PEREIRA 等<sup>[23]</sup>报道了  $RhCl(PPh_3)_3$  催化苯乙炔硼氢化反应,并证明了三苯基膦 ( $PPh_3$ ) 与 Rh 之间的协同作用可以增强催化效果。为筛选合适配体,研究人员对 Rh 基催化剂进行了大量的实验探索。研究表明,除  $PPh_3$  外,三异丙基膦 ( $P^iPr_3$ )<sup>[24]</sup>、三(2-呋喃)膦<sup>[25]</sup>和 (*S*)-1-(二苯基膦)-2-[(*S*)-4-异丙基噁唑啉-2-基]二茂铁 (IP-FOXAP) 等多种膦配体均与 Rh 适配。2021 年, LYU 等<sup>[26]</sup>报道了硫杂环芳基钳形配体 **1** (<sup>t</sup>Bu 为叔丁基, <sup>i</sup>Pr 为异丙基) 协同双(二环庚二烯)四氟硼酸铑 [ $[Rh(nbd)_2]BF_4$ ] (*nbd* 为二环庚二烯) 实现了端炔的 Z-选择性硼氢化反应 (图 2)。密度泛函理论 (DFT) 计算证实,相较于双膦配体 4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧杂蒽 (Xantphos), 配体 **1** 具有更低的电负性和较弱的路易斯碱性,能够显著影响加成反应的选择性。此外,该体系对脂肪族炔烃催化效果更好,对含有较易被还原的羰基和卤素基团的炔烃也表现出 99% 的区域选择性。

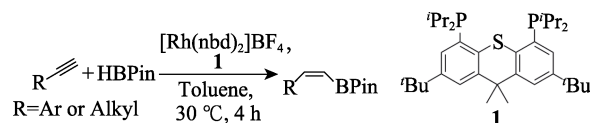


图 2 硫杂环芳基钳形配体 **1** 协同催化端炔 Z-选择性硼氢化反应<sup>[26]</sup>

Fig. 2 Terminal alkynes of Z-selective hydroboration synergistically catalyzed by thioxanthene-based pincer ligand **1**<sup>[26]</sup>

除 Rh 之外, YOSHIDA 等<sup>[27]</sup>探索了与 1,5-环辛二烯氯化铱二聚体 [ $[Ir(COD)Cl]_2$ ] (*COD* 为 1,5-环辛二烯) 适配的配体。发现,在双(2-二苯基膦苯基)醚 (DPEPhos) 配体存在的四氢呋喃 (THF) 中, 50 °C 下反应 24 h, 苯乙炔 Anti-Markovnikov 型产物收率高达 96%, 区域选择性达 89% (图 3)。

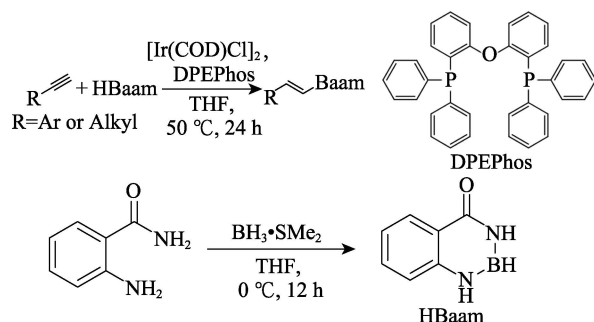


图 3 DPEPhos 存在下  $[Ir(COD)Cl]_2$  催化端炔硼氢化反应及 HBaam 的合成<sup>[27]</sup>

Fig. 3  $[Ir(COD)Cl]_2$ -catalyzed hydroboration of terminal alkynes in the presence of DPEPhos and synthesis of HBaam<sup>[27]</sup>

在底物普适性实验中,催化体系对多种供电子或吸电子基团(如叔丁基、醚键、卤代基和乙酰基)具备耐受性,区域选择性均能达到 90%左右。值得注意的是,作者以邻氨基苯甲酰胺与硼烷二甲硫醚络合物( $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ )为反应物,THF 为溶剂,0 °C 下合成了一种新型的邻氨基苯甲酰胺取代的硼烷(HBaam)(图 3),其性质稳定、可操作性强,是一种很好的 HBPIn 替代品。

类似地,DING 等<sup>[28]</sup>最近报道了可用于内炔烯硼氢化反应的 $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{dppm}/$ 丙酮(dppm 为双二苯基膦甲烷)催化体系,该体系催化活性较高,常温下 8 h 即可完全反应(图 4),其中,FG 为功能官能团)。研究表明,其对大分子碳链炔烯的催化效果更好,产物区域选择性达 99%以上,证明空间效应对该体系影响显著。

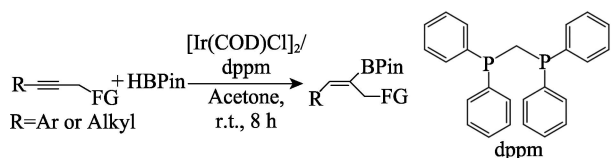


图 4  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{dppm}/$ 丙酮体系催化内炔硼氢化反应<sup>[28]</sup>  
Fig. 4 Hydroboration of internal alkynes catalyzed by  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{dppm}/$ acetone system<sup>[28]</sup>

### 1.1.2 贵金属基催化剂催化烯烃的硼氢化反应

1985 年,自 MÄNNIG 等<sup>[14]</sup>开创性报道了  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  可实现烯烃选择性硼氢化反应后,Rh 催化剂成为了烯烃硼氢化反应领域一颗冉冉升起的新星。在此基础上,CRUDDEN 等<sup>[29]</sup>选用稳定的 HBPIn 为硼化试剂,降低了副反应的发生,大大提高了催化效率。2021 年,CAI 等<sup>[30]</sup>报道了 Rh 催化二氟烯烃与 HBPIn 的硼氢化反应,该反应使用了 DPEPhos 与  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$  的催化体系。机理证实,F 的存在会令  $\alpha\text{-C}$  电子发生偏移,使反应具备高区域选择性。

除吸电子基团外,当烯烃中有酰胺基团存在时,也可控制反应的区域选择性。EVANS 等<sup>[31]</sup>、SMITH 等<sup>[32-33]</sup>和 HOANG 等<sup>[34-35]</sup>都曾证明,带有酰胺基团的烯烃中,羰基与 Rh 或 Ir 之间的协同作用在引导产物区域选择性中起到至关重要的作用。最近,ZHAO 等<sup>[36]</sup>报道了一种 Rh 催化的烯丙基酰胺不对称硼氢化反应,反应使用  $\text{Rh}(\text{nbd})_2\text{OTf}$  (OTf 为三氟甲磺酸根)为催化剂,如图 5 所示,在手性双膦杂环戊烷配体(Du-Phos)的协同作用下可使二取代基内烯烃以高于 99%的对映体过量(e.e.)值得到  $\beta$ -硼氢化产物;而当配体为异丙基-2,3-二烷基-1,4-双二苯基膦丁烷(DIOP)衍生物(图 5)时,则可使三取代基内烯烃以 91%的 e.e.值得到  $\beta$ -硼氢化产物。

值得注意的是,这两个反应均可在-30~35 °C 之间进行,是目前已报道内炔烯硼氢化反应中温度最低的。

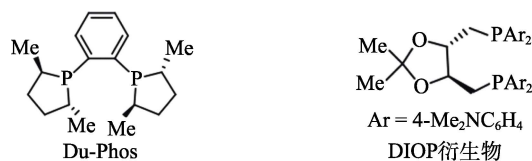


图 5 Du-Phos 和 DIOP 衍生物的结构式<sup>[36]</sup>  
Fig. 5 Displayed formula of Du-Phos and DIOP<sup>[36]</sup>

在已报道的烯烃硼氢化反应中,反应底物大多为末端炔烯,而内炔烯的硼氢化反应鲜有报道。2019 年,WANG 等<sup>[37]</sup>报道了温和条件下  $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$  ( $\text{Cp}^*$  为五甲基环戊二烯基)催化内炔烯硼氢化反应,在酰胺基团的作用下,该催化剂在 THF 中反应 12 h 可使炔丙基内炔烯以 98%的选择性得到  $\gamma$ -选择性的远端硼氢化产物(图 6)。通过氘代实验和理论计算,他们推测在反应过程中是烯烃插入 Ir—B 键决定了最终产物的生成。随着对  $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$  催化体系研究的深入,该团队在 2020 年发现,将上述体系溶剂换为环己烷(CyH)时,可实现常温条件下  $\gamma$ -取代烯丙基酰胺的  $\gamma$ -选择性硼氢化反应(图 7)<sup>[38]</sup>,反应体系对卤素、醚键、苯硫基等多种官能团取代物均可以  $\leq 97\%$  的区域选择性得到  $\gamma$ -硼氢化产物。

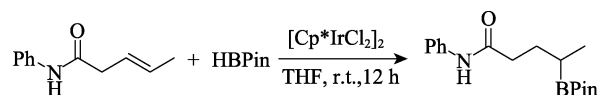


图 6  $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$  催化内炔烯硼氢化反应<sup>[37]</sup>  
Fig. 6  $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ -catalyzed hydroboration of internal alkene<sup>[37]</sup>

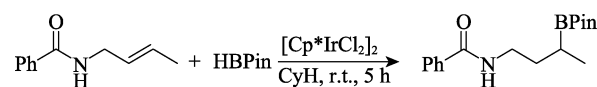


图 7 Ir 催化  $\gamma$ -取代烯丙基酰胺硼氢化反应<sup>[38]</sup>  
Fig. 7 Ir-catalyzed hydroboration of  $\gamma$ -substituted allyl amides<sup>[38]</sup>

综上所述,在过去几十年里,贵金属基催化剂在不饱和炔烯硼氢化反应领域占据主导地位,特别是 Rh 和 Ir,表现出很高的催化活性和普适性,并且区域及化学选择性能优异。但贵金属自然储量少、成本高,尤其是其毒性大的特点,容易造成催化剂失活,后期处理也较为繁琐,无法满足工业生产的可持续发展需求。因此,开发廉价、环境友好型催化剂成为硼氢化反应领域一项新任务。

## 1.2 廉价过渡金属基催化剂催化不饱和炔的硼氢化反应

近年来,Fe、Co、Cu 等廉价过渡金属基催化剂在很多催化反应中表现出优异的性能,特别是它们储量丰富、低毒、易操作的特性,符合绿色化学的

核心要求<sup>[39-40]</sup>。目前, Fe 基和 Co 基催化剂已广泛应用于不饱和烃的硼氢化反应中, 并表现出不弱于贵金属的催化效果。

### 1.2.1 廉价过渡金属基催化剂催化炔烃的硼氢化反应

最早的 Fe 基催化剂催化炔烃硼氢化反应是 HABERBERGER 在 2013 年报道的<sup>[41]</sup>。2017 年, NAKAJIMA 等<sup>[42]</sup>发现了一种铁氢化合物 **2** 可以催化苯乙炔与 HBPIn 在己烷中发生硼氢化反应(图 8), 生成相应的 *E* 型产物, 产物的收率可达 88%。而且, 该催化剂对苯环上的卤代基、醚键和甲基具有很好的耐受性, 但由于空间位阻的影响, 对邻甲苯乙炔和内炔的催化效果并不理想。同样是催化端炔与 HBPIn 的硼氢化反应, GORGAS 等<sup>[43]</sup>则先后用过量的铝氢化钠和去离子水处理 [Fe(PNP)Br<sub>2</sub>]-THF 悬浮液 [PNP 为 1,3-双(二叔丁基膦甲基)吡啶], 得到了含三齿 PNP 钳型配体的 Fe(II)多氢配合物。该催化剂活性相较于 NAKAJIMA 的报道要更高, 如图 8 所示, 当以氘代苯(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)为溶剂时, 苯乙炔可在 3 h 内以 96% 的高收率得到 *Z* 型苯乙炔基硼酸频哪醇酯, 遗憾的是该催化剂对邻甲苯乙炔和内炔仍无催化效果。

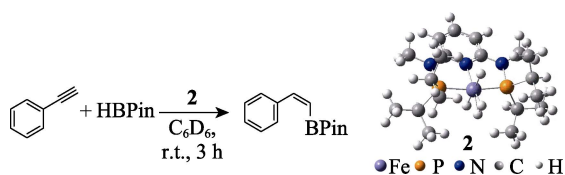


图 8 铁氢化合物 **2** 催化苯乙炔硼氢化反应<sup>[42]</sup>

Fig. 8 Iron hydride **2** catalyzed hydroboration of phenylacetylene<sup>[42]</sup>

SINGH 等<sup>[44]</sup>在 2019 年攻克了这项难题, 报道了对端炔和内炔均有催化效果的 Fe 基催化剂 **3** 和 **4** (图 9), 分别是 [BIAN]Fe [BIAN 为双(2,6-二异丙基苯胺)苣] 与  $\eta^6$ -甲苯和 Cl 的络合物, 即 [BIAN]Fe( $\eta^6$ -甲苯)和 [BIAN]FeCl<sub>2</sub>。其中, 催化剂 **3** 可使不易反应的邻甲苯乙炔以 90% 的高收率转化为相应的 *E* 型乙烯基硼化物, 催化剂 **4** 在三乙基硼氢化钠 (NaBHET<sub>3</sub>) 的作用下得到不饱和的 Fe 中心, 再与炔烃发生配位, 则可使对二苯乙炔的硼氢化产物收率达到 93%。基于反应数据, 作者对两种催化剂提出了可能的反应机理。如图 10 所示, 催化剂 **3** 的甲苯帽在加热条件下会被释放, 形成 Fe 的不饱和配位中心, 并很快与苯乙炔发生  $\eta^2$  或  $\eta^6$  配位; 然后, 在硼酸盐 I 作用下区域选择性得到反式加成产物 II; 最后, 与 HBPIn 发生  $\sigma$  键复分解反应得到产物。其中, 具备催化活性的硼酸盐 I 由 HBPIn 与叔丁醇钠 (NaO<sup>t</sup>Bu) 反应得到<sup>[45]</sup>。而催化剂 **4** 则是在 NaBHET<sub>3</sub> 的作用下, 金属中心 Fe(II) 被还原得到 Fe 的不饱和中心, 后续反应与催化剂 **3** 的催化机理类

似。不同的是, 不对称内炔在经历中间体 IV 到 V 转变中, 会生成  $\alpha$  和  $\beta$  两种异构的加成产物, 导致最终产物是  $\alpha$  和  $\beta$  乙烯基硼烷的混合物 (图 11)。经检测, 产物中主要为  $\alpha$ -硼氢化产物。

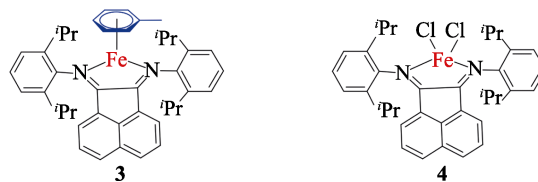


图 9 双(2,6-二异丙基苯胺)苣铁与  $\eta^6$ -甲苯和 Cl 的络合物<sup>[44]</sup>  
Fig. 9 Bis(2,6-diisopropylaniline)acene iron complexes with  $\eta^6$ -toluene and Cl<sup>[44]</sup>

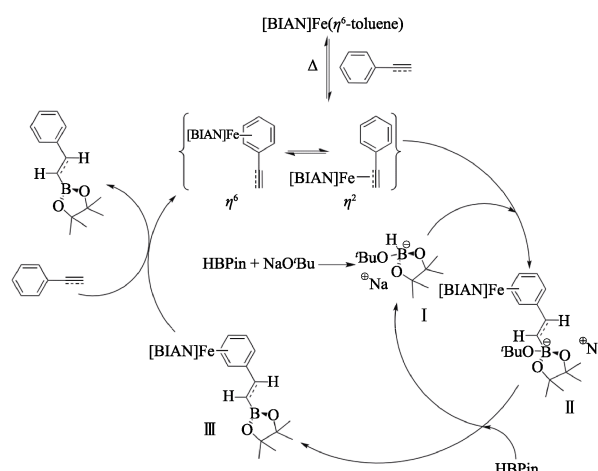
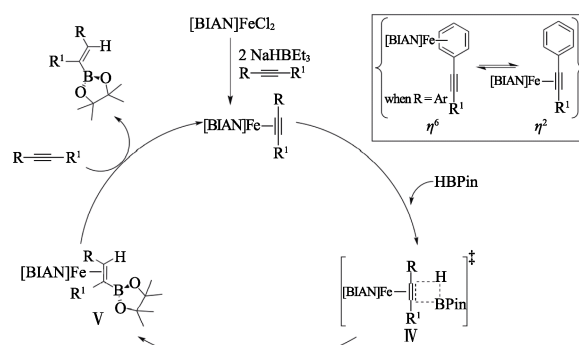


图 10 催化剂 **3** 催化端炔硼氢化反应的反应机理<sup>[44]</sup>  
Fig. 10 Reaction mechanism of hydroboration of terminal alkynes by catalyst **3**<sup>[44]</sup>



注: R=Ar 或 Alkyl; R<sup>1</sup>=H, Ar 或 Alkyl

图 11 催化剂 **4** 催化内炔硼氢化反应的反应机理<sup>[44]</sup>  
Fig. 11 Reaction mechanism of hydroboration of internal alkynes by catalyst **4**<sup>[44]</sup>

除 Fe 基催化剂以外, 钴也因 Co(II) 与 Co(I) 较为容易相互转化而广泛应用于各种不饱和键的加氢反应中<sup>[46-48]</sup>, 在催化不饱和烃硼氢化反应领域有着很大的发展潜力。2019 年, ZHANG 等<sup>[49]</sup>报道了一种钴(II)配位聚合物(图 12 左), 在叔丁醇钾 (KO<sup>t</sup>Bu) 的作用下, 该催化剂以摩尔分数 0.025% 的微小投放量即可使 3-己炔以 96% 的收率生成烯基



硼酸酯, 转化频率 (TOF 值) 高达  $23040 \text{ s}^{-1}$ 。值得注意的是, 该催化体系对不易反应的内炔烃也有着优异的催化效果。2021 年, GONZÁLEZ 等<sup>[50]</sup>也报道了适用于炔烃硼氢化反应的 Co 催化体系, 该报道选用乙酰丙酮钴 [Co(acac)<sub>2</sub>] 为催化剂, 当加入双膦配体 Xantphos 时 (图 12), 可对内炔烃表现出优异的催化效果, 产物收率可达 90% 以上; 而与 1,3-双(二苯基膦)丙烷 (dppp) 组成的催化体系 (图 12 右) 则对端炔更加敏感。机理表明, Co(acac)<sub>2</sub> 的成功催化依赖于双膦配体存在下 HBPIn 还原 Co(II) 而产生的具备催化活性 Co(I)-H 配合物。

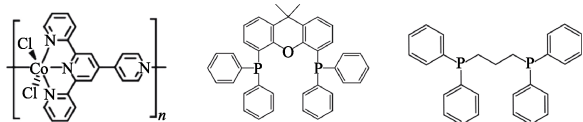


图 12 Co(II) 配位聚合物 (左)、双膦配体 Xantphos (中) 和 dppp (右)

Fig. 12 Co(II) coordination polymer (left), bisphosphine ligand Xantphos (middle) and dppp (right)

在 Co 基催化剂催化的炔烃硼氢化反应中, 产物大多为 Anti-Markovnikov 型<sup>[49,51-52]</sup>, 而对得到 Markovnikov 型产物的研究则刚刚起步。2020 年, BLASIUS 等<sup>[53]</sup>报道了单甘氨酸 NNN 钳型配体负载的 Co(II) 烷基复合物 **5** 催化端炔得到 Markovnikov 型硼氢化产物的例子。如图 13 所示, 以甲苯为溶剂时, 催化剂 **5** 可使 1-乙炔基-4-氟苯在室温下以 98% 的高区域选择性得到 Markovnikov 型硼氢化产物, 产物收率可达 99%。长期从事炔烃加氢反应研究工作的 LU 课题组<sup>[54-56]</sup>, 也在 2021 年发表了关于钴催化炔烃得到 Markovnikov 型硼氢化产物的报道<sup>[57]</sup>。他们将醋酸钴 [Co(OAc)<sub>2</sub>] / *N*-(咪唑基苯基)喹啉-2-羧酰胺 (OPQC) 的催化体系应用于端炔的硼氢化反应中, 如图 14 所示, 4-丁基苯乙炔在 THF 中室温下即可以 93% 的转化率得到 Markovnikov 型产物。这两种催化体系的反应机理类似, 如图 15 所示, 在反应之初, HBPIn 会还原 Co(II) 配合物生成具有催化活性的 [Co]-H, 然后炔烃与 [Co]-H 经历配合物 A1 后加成得到  $\alpha$ -烯基钴中间体 A2, 最后与 HBPIn 发生  $\sigma$  键复分解反应得到 Markovnikov 型硼氢化产物 A3。

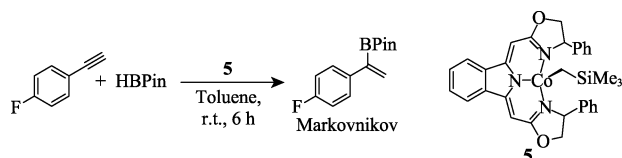


图 13 Co(II) 烷基复合物 **5** 催化端炔 Markovnikov 的硼氢化反应<sup>[53]</sup>

Fig. 13 Co(II) alkyl complex **5**-catalyzed Markovnikov hydroboration of terminal alkynes<sup>[53]</sup>

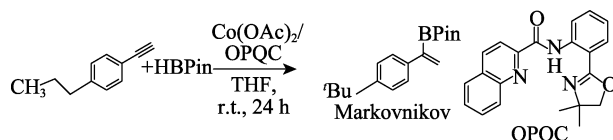


图 14 Co(OAc)<sub>2</sub>/OPQC 体系催化端炔硼氢化反应<sup>[57]</sup>  
Fig. 14 Co(OAc)<sub>2</sub>/OPQC system-catalyzed hydroboration of terminal alkynes<sup>[57]</sup>

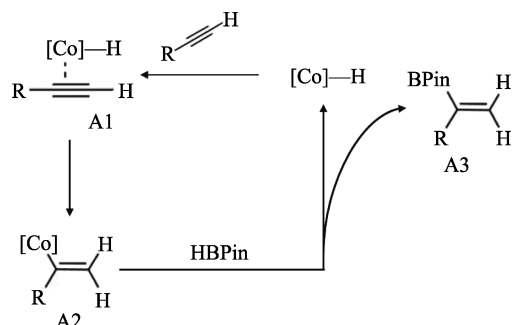


图 15 钴的氢化物催化炔烃的硼氢化反应机理<sup>[53,57]</sup>  
Fig. 15 Reaction mechanism of hydroboration of alkynes catalyzed by cobalt hydride<sup>[53,57]</sup>

### 1.2.2 廉价过渡金属基催化剂催化烯烃的硼氢化反应

2009 年, WU 等<sup>[58]</sup>报道了 Fe 基催化剂催化烯烃的硼氢化反应。但此类反应往往需要有机配体与金属之间的协同作用<sup>[59-60]</sup>, 实验成本较高, 而无配体催化的硼氢化反应却鲜有报道。由此, LIU 等<sup>[61]</sup>探究了 FeCl<sub>2</sub> 无配体催化烯烃的 Anti-Markovnikov 硼氢化反应。在此基础上, SU 等<sup>[62]</sup>进一步探索了 FeCl<sub>2</sub> 无配体催化烯烃硼氢化反应中影响产物区域选择性的因素 (表 1, 组别 3)。在 FeCl<sub>2</sub> 催化烯烃的硼氢化反应中, 若以叔丁醇锂 (LiO<sup>t</sup>Bu) 为碱, 甲基叔丁基醚 (MTBE) 为溶剂, 产物中 Anti-Markovnikov 型产物选择性达 98%; 而将溶剂换为 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 时, 会以 97% 的选择性得到 Markovnikov 型硼氢化产物 (图 16)。为探究其反应机理, 他们进行了氘代实验和自由基实验, 如图 17 所示, 在 MTBE 中, Fe 与 B<sub>2</sub>Pin<sub>2</sub> 和 LiO<sup>t</sup>Bu 形成的 Fe(II)-硼叔丁氧基中间体 C1 会与烯烃加成得到氢化铁中间体 C2, 经质子化过程得到 Anti-Markovnikov 型产物 (HNU 代表亲核试剂, 在此为反应中氢源的总称); 而溶剂为 NMP 时, NMP 上的羰基会与 Fe(II)-二叔丁醇酸盐中间体 B1 和烯烃发生单电子转移得到中间体 B2, 再与烯烃发生第二次单电子转移生成更加稳定的三级碳自由基和 Fe(III)-硼叔丁氧基中间体 B3, 最后三级碳自由基与 B3 加成得到 Markovnikov 型产物。

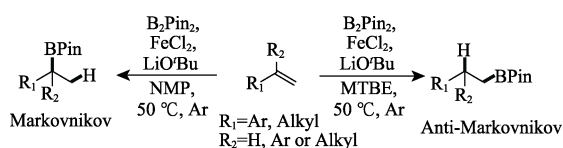
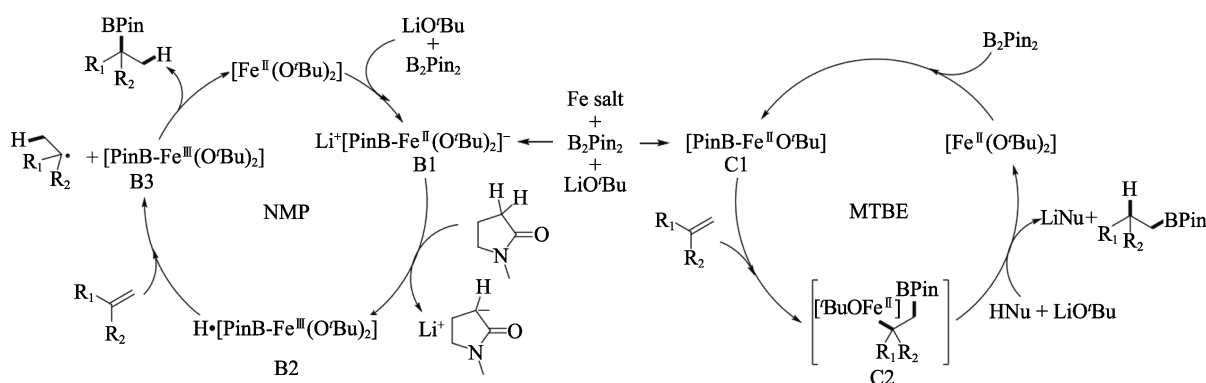
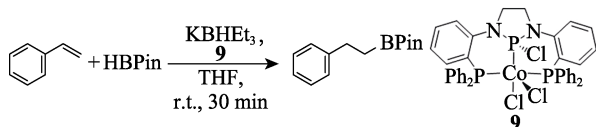


图 16 不同溶剂中 FeCl<sub>2</sub> 催化端烯的硼氢化反应<sup>[62]</sup>  
Fig. 16 FeCl<sub>2</sub>-catalyzed terminal alkene hydroboration in different solvents<sup>[62]</sup>

图 17 铁盐在不同溶剂中的催化机理<sup>[62]</sup>Fig. 17 Catalytic mechanism of iron salts in different solvents<sup>[62]</sup>

钴基催化剂催化烯烃硼氢化反应最早可追溯到 1997 年<sup>[63]</sup>, 为烯烃硼氢化反应的发展提供了新的研究思路。OBLIGACION 等<sup>[64]</sup>报道了双(亚氨基)吡啶钴催化端烯的硼氢化反应, 该催化剂表现出的催化效果远好于铁基催化剂, 此后, ZHANG 等<sup>[65]</sup>以及 RUDDY 等<sup>[66]</sup>都先后对末端烯烃的 Anti-Markovnikov 硼氢化反应进行了报道。2017 年, DOCHERTY 等<sup>[45]</sup>报道了钴络合物 **8** 催化烯烃的硼氢化反应 (表 1, 组别 5), 该催化体系以叔丁醇钠为活化剂, 操作简便, 无需添加溶剂即可完成反应。值得一提的是, 这是首次在钴基催化剂催化烯烃的硼氢化反应中使用叔丁醇钠作活化剂。最近, 该课题组在原有基础上, 进一步报道了催化活性更高的钴基催化剂 **9**, 将反应时间缩短至 30 min<sup>[67]</sup>。如图 18 所示, 他们以三齿膦钴配合物 [(PP<sup>Cl</sup>P)CoCl<sub>2</sub>] (催化剂 **9**) 为催化剂, THF 为溶剂, 三乙基硼氢化钾 (KBHET<sub>3</sub>) 为活化剂, 发现苯乙烯在反应到 30 min 时,  $\beta$ -苯乙烯硼酸酯的收率高达 98%。

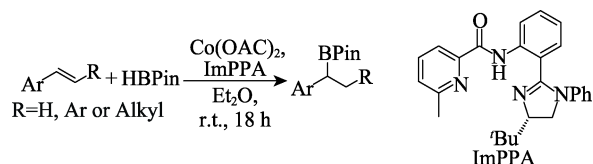
图 18 (PP<sup>Cl</sup>P)CoCl<sub>2</sub> 催化烯烃的硼氢化反应<sup>[67]</sup>Fig. 18 (PP<sup>Cl</sup>P)CoCl<sub>2</sub>-catalyzed hydroboration of alkene<sup>[67]</sup>

在已报道的钴基催化剂催化烯烃的硼氢化反应中, 产物大多为 Anti-Markovnikov 型, 而得到 Markovnikov 型产物的报道却很少。PALMER 等<sup>[68]</sup>报道了首个钴基催化剂催化的 Markovnikov 硼氢化反应, 通过对实验的持续观察发现, 苯乙烯在 20 min 内即可完全反应, 产物收率可达 83%, 区域选择性高达 97%。2017 年, PENG 等<sup>[69]</sup>报道了钴催化的烯烃 Markovnikov 硼氢化反应 (表 1, 组别 6), 该反应以双吡啶基咪唑啉钴为催化剂, 在叔丁醇钠的活化下使得芳香基乙烯以 98% 的高选择性生成

Markovnikov 型产物。

2018 年, ZHANG 等<sup>[70]</sup>用 4'-(4-吡啶基)-2,2':6',2''-三联吡啶和氯化钴合成了一种 Co(II) 的配位聚合物 **12**, 该聚合物性质稳定, 有很高的催化活性, 在较低的催化剂负载量 (摩尔分数 0.025%) 下, 可使烯烃在 5 min 内完全反应 (表 1, 组别 7), 苯乙烯的 Markovnikov 型硼氢化产物收率高达 90%。该体系对官能团具有很好的耐受性, 苯环上带有卤代基、醚键以及甲基的芳香基乙烯的 Markovnikov 型产物占比均能达到 80% 以上, 报道较少的 2,3-苯并咪唑的区域选择性也能达到 99%, 但 5-己烯-2-酮在该催化体系中更易生成 Anti-Markovnikov 型产物。

上述催化体系大多需要活化剂来促使反应进行, 在一定程度上会造成产物组分复杂, 难以提纯。2019 年, CHEN 等<sup>[71]</sup>报道了一种无需活化剂的钴催化芳香基乙烯的不对称硼氢化反应方案, 该反应是在咪唑啉苯基吡啶酰胺配体 (ImPPA) /Co(OAc)<sub>2</sub> 催化体系下进行的, 在室温下以乙醚 (Et<sub>2</sub>O) 为溶剂, 不同的芳香基烯烃可得到具有较高对映体选择性 (e.e. 值, 最高可达 99%) 手性有机硼化物 (图 19)。通过 XRD, 作者发现, 配体中吡啶和酰胺都与金属中心 Co 发生了配位, 同时酰胺上的质子转移到咪唑上, 从而形成一个三齿配位结构, 促使反应的进行。

图 19 ImPPA/Co(OAc)<sub>2</sub> 体系催化芳香基烯烃的硼氢化反应<sup>[71]</sup>  
Fig. 19 ImPPA/Co(OAc)<sub>2</sub> system catalyzed hydroboration of aryl alkenes<sup>[71]</sup>

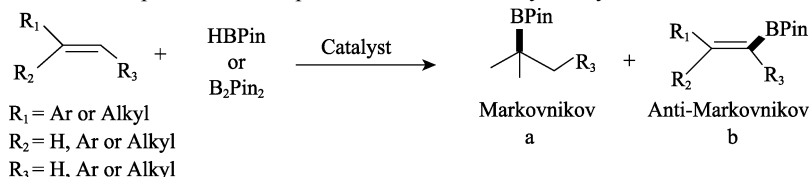
相较于普通烯烃和共轭二烯烃, 联烯的硼氢化反应过程更为复杂, 具有较大挑战性。2013 年, SEMBA 等<sup>[72]</sup>发现, CuCl 与双齿膦配体 CF<sub>3</sub>Ar-

Xantphos 体系可催化末端联烯的硼氢化反应, 但该体系对取代基的空间位阻较为敏感, 因此底物的适用范围有限。基于此问题, LI 等<sup>[73]</sup>开发了一种具有较好普适性的钴基催化剂, 他们将 PNN 钳形配体修饰的钴配合物 (<sup>t</sup>BuP<sup>C</sup>NN<sup>i</sup>PrCoCl<sub>2</sub>) 和 NaBHET<sub>3</sub> 组成催化体系, 实现了联烯与 HBPin 的硼氢化反应。该催化剂可使含有缩酮、苄氧基、卤素和酯基的联烯

以高于 90% 的转化率得到 Z 型硼氢化产物。作者推测其反应机理 (图 20) 是钴配合物会先优先与 NaBHET<sub>3</sub> 发生还原反应, 得到具有催化效果的 Co<sup>I</sup> 氢化物, 其中 L 代表配体, 后续反应与图 15 相似。同时, 他们也通过溶剂辅助电喷雾电离质谱 (SAESI-MS), 检测到与 D1 和 D3 相匹配的反应中间体, 为该机理提供了佐证。

表 1 廉价过渡金属催化烯烃硼氢化反应对比

Table 1 Comparison of cheap transition metal-catalyzed hydroboration of alkene



组别	硼烷	催化剂	催化剂投放量 (摩尔分数/%)	温度/°C	收率/%		溶剂	参考文献
					a	b		
1	HBPin	<b>6</b>	1	25	—	98	无	[59]
2	B <sub>2</sub> Pin <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub>	1	65	—	79~99	THF	[61]
3	B <sub>2</sub> Pin <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub>	10	50	—	98	NMP	[62]
					98	—	MTBE	
4	HBPin	<b>7</b>	1	25	—	98	无	[64]
5	HBPin	<b>8</b>	1	25	—	70~95	无	[45]
6	HBPin	<b>11</b>	1	25	98	—	THF	[69]
7	HBPin	<b>12</b>	0.025	25	76~98	—	THF	[70]

注：“—”代表未给出。

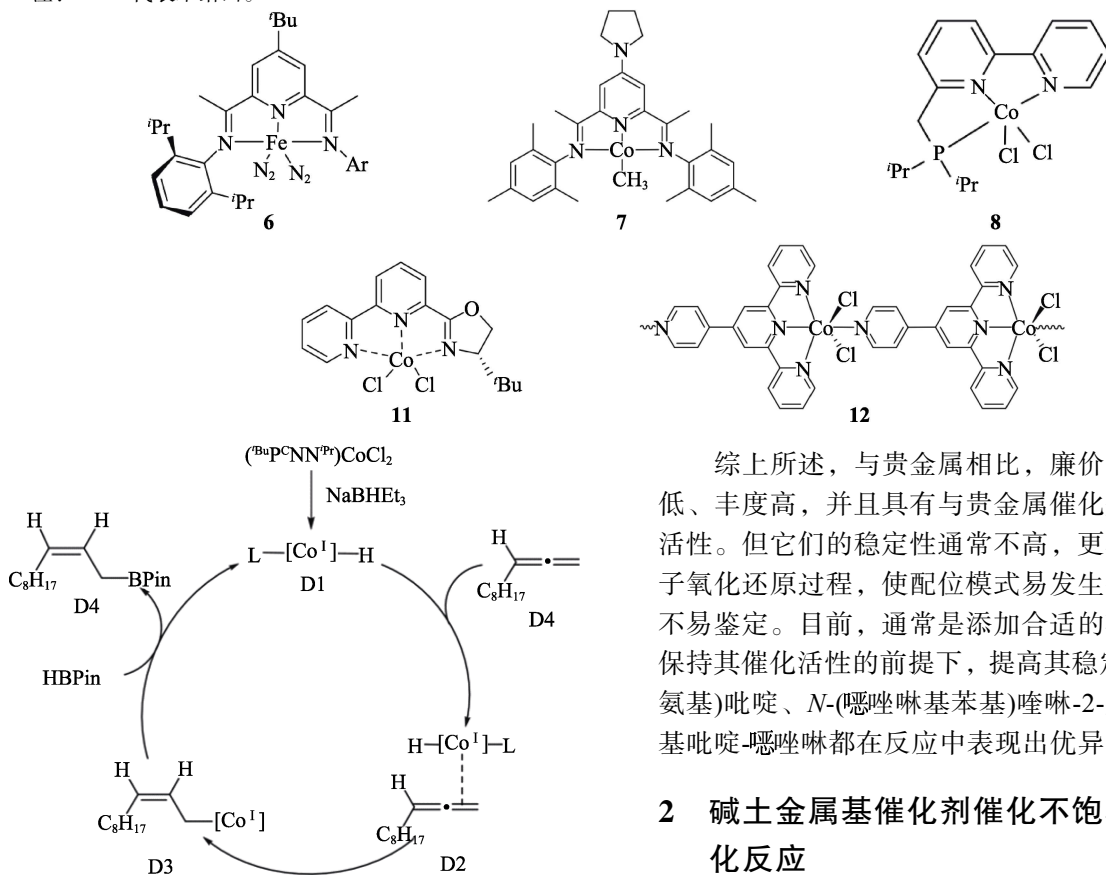


图 20 (<sup>t</sup>BuP<sup>C</sup>NN<sup>i</sup>Pr)CoCl<sub>2</sub> 催化联烯的硼氢化反应机理<sup>[73]</sup>  
Fig. 20 Reaction mechanism of hydroboration of allene catalyzed (<sup>t</sup>BuP<sup>C</sup>NN<sup>i</sup>Pr)CoCl<sub>2</sub><sup>[73]</sup>

综上所述, 与贵金属相比, 廉价过渡金属毒性低、丰度高, 并且具有与贵金属催化剂相当的催化活性。但它们的稳定性通常不高, 更容易发生单电子氧化还原过程, 使配位模式易发生变化, 中间体不易鉴定。目前, 通常是添加合适的有机配体, 在保持其催化活性的前提下, 提高其稳定性。如双(亚氨基)吡啶、N-(咪唑啉基苯基)喹啉-2-羧酰胺、亚氨基吡啶-咪唑啉都在反应中表现出优异的效果。

## 2 碱土金属基催化剂催化不饱和烃的硼氢化反应

碱土金属在地壳中含量丰富, 具有低成本和环



境友好的特点, 在催化领域备受关注<sup>[74-75]</sup>。近年来, 碱土金属基催化剂应用于有机合成领域的报道越来越多, 表现出优异的催化效果<sup>[76-79]</sup>。但在不饱和烃的硼氢化反应领域应用相对较少, 因此, 开发应用于不饱和烃的硼氢化反应的高效碱土金属基催化剂, 逐渐成为热点。

### 2.1 碱土金属基催化剂催化炔烃的硼氢化反应

2018 年, LI 等<sup>[80]</sup>报道了一价镁化合物 **13** (Dipp 为 2,6-二异丙基苯基) 催化端炔的硼氢化反应 (图 21), 通过对中间产物的分离, 提出了一种可能的镁催化炔烃的硼氢化反应机理, 如图 22 所示 (Xyl 为 2,4-二甲基苯基), 催化剂 **13** 优先与 HBPIn 反应得到镁硼氧桥联二聚体 E1 和双硼基氧化物 E2; 然后, 在加热条件下, E1 会与 HBPIn 进一步反应生成镁氢化物 E3; 最后, E3 与炔烃的配位产物 E4 与 HBPIn 发生  $\sigma$  键复分解反应生成最终的 Anti-Markovnikov 型硼氢化产物。

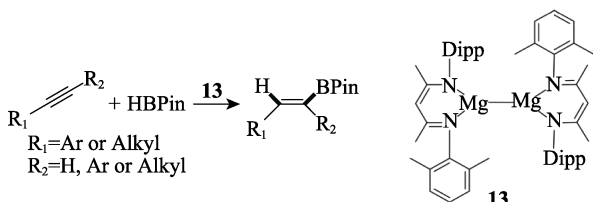
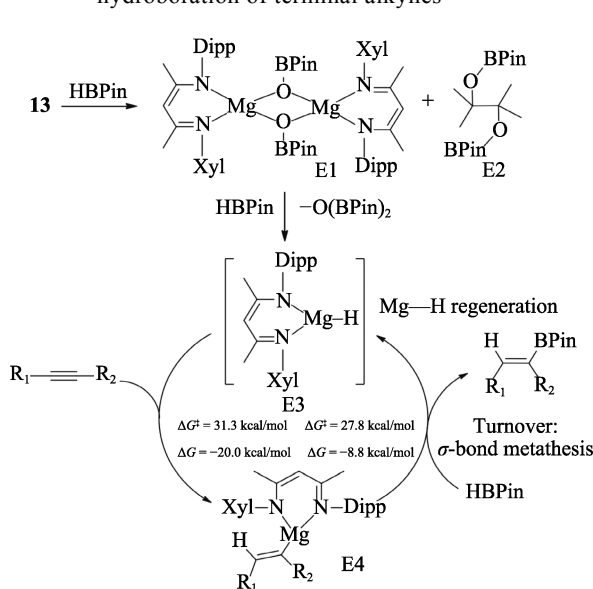


图 21 一价镁化合物 **13** 催化端炔硼氢化反应<sup>[80]</sup>

Fig. 21 Monovalent magnesium compound **13** catalyzed hydroboration of terminal alkynes<sup>[80]</sup>



注:  $\Delta G^\ddagger=31.3$  kcal/mol, 为炔烃反应生成中间体 E4 过程中的活化能;  $\Delta G=-20.0$  kcal/mol, 为炔烃与 E4 之间的能量差;  $\Delta G=-8.8$  kcal/mol, 为 E4 与 Anti-Markovnikov 型产物的能量差;  $\Delta G^\ddagger=27.8$  kcal/mol, 为 E4 反应得到 Anti-Markovnikov 型产物过程的活化能

图 22 化合物 **13** 催化炔烃硼氢化反应机理<sup>[80]</sup>

Fig. 22 Reaction mechanism of hydroboration of alkynes by compound **13**<sup>[80]</sup>

在该体系中, 含有甲基、醚键和卤代基等官能团的芳香族与脂肪族端炔的产物收率均可达 90%以

上; 但当底物为内炔时, 产物区域选择性很差或者无产物生成。2019 年, MAGRE 等<sup>[81]</sup>报道了对内炔有优异催化效果的二丁基镁 ( $\text{MgBu}_2$ ), 在  $\text{MgBu}_2$  的作用下苯乙炔和 HBPIn 在甲苯中以近乎 100% 区域选择性生成 E 型乙烯基硼酸酯, 产物收率可达 86% (图 23)。普适性结果显示, 该体系对羟基、氨基、醚键、卤代基等官能团具有较好的耐受性。

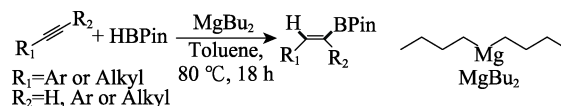


图 23  $\text{MgBu}_2$  催化炔烃的硼氢化反应<sup>[81]</sup>

Fig. 23  $\text{MgBu}_2$ -catalyzed hydroboration of alkynes<sup>[81]</sup>

### 2.2 碱土金属基催化剂催化烯烃的硼氢化反应

2017 年, RAUCH 等<sup>[82]</sup>利用三(1-异丙基苯基)咪唑二甲基硅基)甲基镁与苯基硅烷 ( $\text{PhSiH}_3$ ) 反应得到首个催化烯烃硼氢化反应的镁氢化物 **14**。该催化体系可以使苯乙烯得到 Markovnikov 型硼氢化产物, 其机理与 LI 等<sup>[80]</sup>报道的镁催化端炔的硼氢化反应相似, 均为镁氢化物具备催化活性 (图 24), 促使得到最终硼氢化产物。该催化剂尽管催化活性不高, 但开创了镁基催化剂催化烯烃的硼氢化反应先河。同时, 该催化剂也可催化碳二亚胺和吡啶的硼氢化反应。

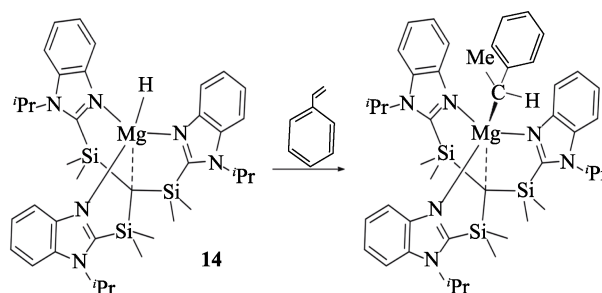


图 24 镁氢化物 **14** 与底物苯乙烯结合<sup>[82]</sup>

Fig. 24 Magnesium hydride **14** combined with styrene<sup>[82]</sup>

综上所述, 碱土金属配合物在硼氢化反应领域开始得到应用, 但与过渡金属相比, 还是较为冷门, 原因在于随着原子半径和正电性的增大, 碱土金属与有机配体形成的配合物越不稳定<sup>[83]</sup>。目前看来, 碱土金属在不饱和烃硼氢化领域研究仍然不足, 仅有 Mg 表现出较好的催化效果, 因此, 深入研究更多碱土金属基催化剂, 将其应用于不饱和烃的硼氢化反应领域值得更多关注。

## 3 结束语与展望

在不饱和烃硼氢化反应领域, 金属基催化剂表现出很高的催化活性和优异的区域选择性, 特别是



Ru、Pd、Rh、Ir 等贵金属在该领域表现出优异的催化效果,但随着环境问题的加重,贵金属毒性大的问题日益凸显,环境友好、自然储量丰富的碱土金属以及廉价过渡金属开始尝试应用于催化不饱和烃的硼氢化反应。很多含有这类金属的催化剂在活性和选择性方面与贵金属催化剂相当。更重要的是,它们高丰度、低价格、环境友好的特点更符合绿色化学以及工业化发展的要求。然而,此类金属基催化剂仍有许多问题需解决,距取代贵金属基催化剂在该领域的地位还有很长距离:(1)底物普适性较差,已发表的报道显示,当底物含有羟基、羧基和硝基时,催化剂催化活性不佳;(2)反应的区域选择性大多为末端烯烃或末端炔烃,其产物也以 Anti-Markovnikov 型为主,对内部不饱和烃以及生成 Markovnikov 型产物的硼氢化反应仍是难点之一;(3)对廉价金属基催化剂的机理研究不足,许多机理是在贵金属基催化剂催化知识的基础上提出的,并且大多还停留在推测阶段。

针对这些问题,可以采用以下措施:首先,需要开发更多的有机配体,利用其与金属的协同作用来提高底物的适用范围以及反应的选择性;而对于无配体催化体系,可通过改变加入溶剂和碱的种类,达到区域选择性控制的目的,因此这也需要建立一个金属中心、溶剂、硼化试剂和碱的数据库,方便找到最优的搭配组合;可以利用 DFT 计算探讨机理,如 GUO 等<sup>[84]</sup>和 FU 等<sup>[85]</sup>就通过理论计算研究了 Cu、Fe 等金属基催化剂催化 1,3-丁二烯硼氢化以及硼氰化反应的催化机理。因此,相比于传统的贵金属基催化剂,碱土金属以及廉价过渡金属基催化剂在催化不饱和烃的硼氢化反应领域具有更大的发展空间,有望取代贵金属应用于实验室及工业生产中。

此外,同样含金属中心的金属有机框架材料也广泛地应用于有机催化反应中,但在硼氢化反应领域却鲜有报道,其独特结构决定其既可以直接进行催化,也可以作为均相催化剂的载体,还能通过配位有机配体或金属增强自身催化性能,此材料为硼氢化反应提供了新思路,有着极大的发展潜力。

#### 参考文献:

- [1] YANG C T, ZHANG Z Q, TAJUDDIN H, *et al.* Alkylboronic esters from copper-catalyzed borylation of primary and secondary alkyl halides and pseudohalides[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(2): 528-532.
- [2] CROCHETT M P, TYROL C C, WONG A S, *et al.* Iron-catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions between alkyl halides and unactivated arylboronic esters[J]. *Organic Letters*, 2018, 20(17): 5233-5237.
- [3] GEIER S J, VOGRLS C M, WESTCOTT S A. Current developments in the catalyzed hydroboration reaction[C]//Symposium on Boron Reagents in Synthesis/39th American-Chemical-Society Northeast Regional Meeting, 2013: 209-225.
- [4] GHAFFAR T, CHARMANT J P, SUNLEY G J, *et al.* Methane formation during the iridium/iodide catalysed carbonylation of methanol[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2000, 3(1): 11-12.
- [5] NEEVE E C, GEIER S J, MKHALIDK I A, *et al.* Diboron (4) compounds: From structural curiosity to synthetic workhorse[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(16): 9091-9161.
- [6] BAGUTSKI V, FRENCH R M, AGGARWAL V K. Full chirality transfer in the conversion of secondary alcohols into tertiary boronic esters and alcohols using lithiation-orylation reactions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 122(30): 5268-5271.
- [7] MLYNARSKI S N, KARNS A S, MORKEN J P. Direct stereospecific amination of alkyl and aryl pinacol boronates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 134(12): 16449-16451.
- [8] RAO Y L, WANG S N. Four-coordinate organoboron compounds with a  $\pi$ -conjugated chelate ligand for optoelectronic applications[J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(24): 12263-12274.
- [9] MIAO J H, WANG Y H, LIU J, *et al.* Organoboron molecules and polymers for organic solar cell applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 51(1): 153-187.
- [10] BROWN H C, RAO B. A new powerful reducing agent—Sodium borohydride in the presence of aluminum chloride and other polyvalent metal halides<sup>1,2</sup>[J]. *Macmillan*, 1956, 78(11): 2582-2588.
- [11] DHILLON R S. Hydroboration and organic synthesis: 9-Borabicyclo [3.3.1]nonane (9-BBN)[M]. Springer Science & Business Media, 2007.
- [12] CARROLL A M, O'SULLIVAN T P, GUIRY P J. The development of enantioselective rhodium-catalysed hydroboration of olefins[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2005, 347(5): 609-631.
- [13] BELETSKAYA I, PELTER A. Hydroborations catalysed by transition metal complexes[J]. *Tetrahedron*, 1997, 53(14): 4957-5026.
- [14] MÄNNIG D, NÖTH H. Catalytic hydroboration with rhodium complexes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1985, 24(10): 878-879.
- [15] SHEGAVI M L, BOSE S K. Recent advances in the catalytic hydroboration of carbonyl compounds[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(13): 3307-3336.
- [16] WEETMAN C, HILL M S, MAHON M F. Magnesium-catalysed hydroboration of isonitriles[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(77): 14477-14480.
- [17] CAO X, WANG W F, LU K, *et al.* Magnesium-catalyzed hydroboration of organic carbonates, carbon dioxide and esters[J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49(9): 2776-2780.
- [18] FALCONNET A, MAGRE M, MAITY B, *et al.* Asymmetric magnesium-catalyzed hydroboration by metal-ligand cooperative catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 131(49): 17731-17735.
- [19] YADAV S, PAHAR S, SEN S S. Benz-amidinato calcium iodide catalyzed aldehyde and ketone hydroboration with unprecedented functional group tolerance[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(33): 4562-4564.
- [20] BURGESS K, OHLMEYER M J. Transition-metal promoted hydroborations of alkenes, emerging methodology for organic transformations[J]. *Chemical Reviews*, 1991, 91(6): 1179-1191.
- [21] VOGELS C M, WESTCOTT S A. Recent advances in organic synthesis using transition metal-catalyzed hydroborations[J]. *Current Organic Chemistry*, 2005, 9(7): 687-699.
- [22] CHONG C C, KINJO R. Catalytic hydroboration of carbonyl derivatives, imines, and carbon dioxide[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(6): 3238-3259.
- [23] PEREIRA S, SREBNIK M. A study of hydroboration of alkenes and alkynes with pinacolborane catalyzed by transition metals[J]. *Tetrahedron Letters*, 1996, 37(19): 3283-3286.
- [24] OHMURA T, YAMAMOTO Y, MIYAURA N. Rhodium- or iridium-catalyzed trans-hydroboration of terminal alkynes, giving (Z)-1-alkenylboron

- compounds[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(20): 4990-4991.
- [25] WANG K C, BATES R W. Rhodium-catalysed hydroboration of terminal alkynes using pinacolborane promoted by tri(2-furyl) phosphine[J]. *Synthesis*, 2017, 49(12): 2749-2752.
- [26] LYU Y Z, TORIUMI N, IWASAWA N. (Z)-Selective hydroboration of terminal alkynes catalyzed by a PSP-pincer rhodium complex[J]. *Organic Letters*, 2021, 23(23): 9262-9266.
- [27] YOSHIDA H, KIMURA M, TANAKA H, *et al.* An anthranilamide-substituted borane [H—B(aam)]: Its stability and application to iridium-catalyzed stereoselective hydroboration of alkynes[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(38): 5420-5422.
- [28] DING H, GAO W W, YU T, *et al.* Hydroboration and diboration of Internal alkynes under iridium catalysis[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2022, 87(2): 1526-1536.
- [29] CRUDDEN C M, HLEBA Y B, CHEN A C. Regio- and enantiocontrol in the room-temperature hydroboration of vinyl arenes with pinacol borane[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(30): 9200-9201.
- [30] CAI Y H, TAN D H, ZHANG Q Q, *et al.* Synthesis of difluoromethylated benzylborons *via* rhodium( I )-catalyzed fluorine-retainable hydroboration of Gem-difluoroalkenes[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(1): 417-420.
- [31] EVANS D A, FU G C, ANDERSON B A. Mechanistic study of the rhodium( I )-catalyzed hydroboration reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, 114(17): 6679-6685.
- [32] SMITH S M, THACKER N C, TAKACS J M. Efficient amide-directed catalytic asymmetric hydroboration[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(12): 3734-3735.
- [33] SMITH S M, HOANG G L, PAL R, *et al.*  $\gamma$ -Selective directed catalytic asymmetric hydroboration of 1,1-disubstituted alkenes[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(100): 12180-12182.
- [34] HOANG G L, YANG Z D, SMITH S M, *et al.* Enantioselective desymmetrization *via* carbonyl-directed catalytic asymmetric hydroboration and Suzuki-Miyaura cross-coupling[J]. *Organic Letters*, 2015, 17(4): 940-943.
- [35] HOANG G L, ZHANG S, TAKACS J M. Rhodium-catalyzed asymmetric hydroboration of  $\gamma,\delta$ -unsaturated amide derivatives:  $\delta$ -Borylated amides[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(38): 4838-4841.
- [36] ZHAO W, CHEN K Z, LI A Z, *et al.* Remote stereocenter through amide-directed, rhodium-catalyzed enantioselective hydroboration of unactivated internal alkenes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(29): 13071-13078.
- [37] WANG G Z, LIANG X Y, CHEN L L, *et al.* Iridium-catalyzed distal hydroboration of aliphatic internal alkenes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(24): 8187-8191.
- [38] ZHAO H L, GAO Q, ZHANG Y J, *et al.* Iridium-catalyzed gamma-selective hydroboration of gamma-substituted allylic amides[J]. *Organic Letters*, 2020, 22(7): 2861-2866.
- [39] KUCIŃSKI K, HRECZYCHO G. Hydrosilylation and hydroboration in a sustainable manner: From earth-abundant catalysts to catalyst-free solutions[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(16): 5210-5224.
- [40] KAUR U, SAHA K, GAYEN S, *et al.* Contemporary developments in transition metal boryl complexes: An overview[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 446: 214106
- [41] HABERBERGER M, ENTHALER S. Straightforward iron-catalyzed synthesis of vinylboronates by the hydroboration of alkynes[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2013, 8(1): 50-54.
- [42] NAKAJIMA K, KATO T, NISHIBAYASHI Y. Hydroboration of alkynes catalyzed by pyrrolide-based PNP pincer-iron complexes[J]. *Organic Letters*, 2017, 19(16): 4323-4326.
- [43] GORGAS N, ALVES L G, STÖGER B, *et al.* Stable, yet highly reactive nonclassical iron( II ) polyhydride pincer complexes: Z-Selective dimerization and hydroboration of terminal alkynes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(24): 8130-8133.
- [44] SINGH A, SHAFIEI-HAGHIGHI S, SMITH C R, *et al.* Hydroboration of alkenes and alkynes employing earth-abundant metal catalysts[J]. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 2019, 9(3): 416-420.
- [45] DOCHERTY J H, PENG J, DOMINEY A P, *et al.* Activation and discovery of earth-abundant metal catalysts using sodium *tert*-butoxide[J]. *Nature Chemistry*, 2017, 9(6): 595-600.
- [46] ZHONG H Y, FRIEDFELD M R, CHIRIK P J. Syntheses and catalytic hydrogenation performance of cationic bis(phosphine) cobalt( I ) diene and arene compounds[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(27): 9194-9198.
- [47] TOKMIC K, MARKUS C R, ZHU L, *et al.* Well-defined cobalt( I ) dihydrogen catalyst: Experimental evidence for a Co( I )/Co( III ) redox process in olefin hydrogenation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(36): 11907-11913.
- [48] MERZ L S, BLASIUS C K, WADEPOHL H, *et al.* Square planar cobalt( II ) hydride *versus* T-shaped cobalt( I ): Structural characterization and dihydrogen activation with PNP-cobalt pincer complexes[J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(9): 6102-6113.
- [49] ZHANG G Q, LI S H, WU J, *et al.* Highly efficient and selective hydroboration of terminal and internal alkynes catalysed by a cobalt( II ) coordination polymer[J]. *Organic Chemistry Frontiers*, 2019, 6(18): 3228-3233.
- [50] GONZÁLEZ M J, BAUER F, BREIT B. Cobalt-catalyzed hydroboration of terminal and internal alkynes[J]. *Organic Letters*, 2021, 23(21): 8199-8203.
- [51] BEN D H, ROCK C L, FLORES M, *et al.* Hydroboration of alkynes and nitriles using an  $\alpha$ -diimine cobalt hydride catalyst[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(53): 7333-7336.
- [52] OBLIGACION J V, NEELY J M, YAZDANI A N, *et al.* Cobalt catalyzed Z-selective hydroboration of terminal alkynes and elucidation of the origin of selectivity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(18): 5855-5858.
- [53] BLASIUS C K, VASILENKO V, MATVEEVA R, *et al.* Reaction pathways and redox states in  $\alpha$ -selective cobalt-catalyzed hydroborations of alkynes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(51): 23010-23014.
- [54] CHEN J P, SHEN X Z, LU Z. Cobalt-catalyzed Markovnikov selective sequential hydrogenation/hydrohydrazidation of aliphatic terminal alkynes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(34): 14455-14460.
- [55] CHENG Z Y, XING S P, GUO J, *et al.* Highly regioselective sequential 1,1-dihydrosilylation of terminal aliphatic alkynes with primary silanes[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2019, 37(5): 457-461.
- [56] GUO J, WANG H L, XING S P, *et al.* Cobalt-catalyzed asymmetric synthesis of Gem-bis(silyl)alkanes by double hydrosilylation of aliphatic terminal alkynes[J]. *Chem*, 2019, 5(4): 881-895.
- [57] CHEN J P, SHEN X Z, LU Z. Cobalt-catalyzed Markovnikov-type selective hydroboration of terminal alkynes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(2): 690-694.
- [58] WU J Y, MOREAU B, RITTER T. Iron-catalyzed 1,4-hydroboration of 1,3-dienes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(36): 12915-12917.
- [59] OBLIGACION J V, CHIRIK P J. Highly selective bis(imino)pyridine iron-catalyzed alkene hydroboration[J]. *Organic Letters*, 2013, 15(11): 2680-2683.
- [60] GREENHALGH M D, THOMAS S P. Chemo-, regio-, and stereoselective iron-catalysed hydroboration of alkenes and alkynes[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(95): 11230-11232.
- [61] LIU Y, ZHOU Y H, WANG H, *et al.* FeCl<sub>2</sub>-catalyzed hydroboration of aryl alkenes with bis(pinacolato)diboron[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(90): 73705-73713.
- [62] SU W, QIAO R X, JIANG Y Y, *et al.* Ligand-free iron-catalyzed regioselectivity-controlled hydroboration of aliphatic terminal

- alkenes[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(20): 11963-11970.
- [63] ZAIDLEWICZ M, MELLER J. Syntheses with organoboranes. VII. Monohydroboration of conjugated dienes with catecholborane catalyzed by complexes of nickel(II) chloride and cobalt(II) chloride with diphosphines[J]. Tetrahedron Letters, 1997, 38(41): 7279-7282.
- [64] OBLIGACION J V, CHIRIK P J. Bis(imino)pyridine cobalt-catalyzed alkene isomerization-hydroboration: A strategy for remote hydrofunctionalization with terminal selectivity[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(51): 19107-19110.
- [65] ZHANG L, ZUO Z Q, LENG X B, *et al.* A cobalt-catalyzed alkene hydroboration with pinacolborane[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(10): 2696-2700.
- [66] RUDDY A J, SYDORA O L, SMALL B L, *et al.* (*N*-phosphinoamidate) cobalt-catalyzed hydroboration: Alkene isomerization affords terminal selectivity[J]. Chemistry-A European Journal, 2014, 20(43): 13918-13922.
- [67] POITRAS A M, OLIEMULLER L K, HATZIS G P, *et al.* Highly selective hydroboration of terminal alkenes catalyzed by a cobalt pincer complex featuring a central reactive *N*-heterocyclic phosphido fragment[J]. Organometallics, 2021, 40(8): 1025-1031.
- [68] PALMER W N, DIAO T N, PAPPAS I, *et al.* High-activity cobalt catalysts for alkene hydroboration with electronically responsive terpyridine and  $\alpha$ -diimine ligands[J]. American Chemical Society Catalysis, 2015, 5(2): 622-626.
- [69] PENG J Y, DOCHERTY J H, DOMINEY A P, *et al.* Cobalt-catalyzed Markovnikov selective hydroboration of vinylarenes[J]. Chemical Communications, 2017, 53(34): 4726-4729.
- [70] ZHANG G Q, WU J, LI S H, *et al.* Markovnikov-selective hydroboration of vinylarenes catalyzed by a cobalt(II) coordination polymer[J]. Organic Letters, 2018, 20(24): 7893-7897.
- [71] CHEN X, CHENG Z Y, LU Z. Cobalt-catalyzed asymmetric Markovnikov hydroboration of styrenes[J]. ACS Catalysis, 2019, 9(5): 4025-4029.
- [72] SEMBA K, SHINOMIYA M, FUJIHARA T, *et al.* Highly selective copper-catalyzed hydroboration of allenes and 1,3-dienes[J]. Chemistry-A European Journal, 2013, 19(22): 7125-7132.
- [73] LI C, YANG Z, WANG L, *et al.* Cobalt-catalyzed regio- and stereoselective hydroboration of allenes[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(15): 6278-6283.
- [74] SADOW A D. Early main group metal catalysis: Concepts and reactions[M]. New York: John Wiley & Sons, 2020.
- [75] HILL M S, LIPTRON D J, WEETMAN C. Alkaline earths as main group reagents in molecular catalysis[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(4): 972-988.
- [76] CAO X, LI J, ZHU A Q, *et al.* Syntheses of asymmetrical magnesium(I) complexes and their catalytic application in epoxide hydroboration[J]. Organic Chemistry Frontiers, 2020, 7(22): 3625-3632.
- [77] WANG W F, LUO M, LI J, *et al.* Low-valent magnesium(I)-catalyzed cyanosilylation of ketones[J]. Chemical Communications, 2018, 54(24): 3042-3044.
- [78] BARRETT A G, CRIMMIN M R, HILL M S, *et al.* Reactions of  $\beta$ -diketiminato-stabilized calcium amides with 9-borabicyclo [3.3.1] nonane (9-BBN)[J]. Organometallics, 2007, 26(16): 4076-4079.
- [79] YANG Y, ANKER M D, FANG J, *et al.* Hydrodeoxygenation of isocyanates: Snapshots of a magnesium-mediated C [double bond, length as m-dash] O bond cleavage[J]. Chemical Science, 2017, 8(5): 3529-3537.
- [80] LI J, LUO M, SHENG X C, *et al.* Unsymmetrical  $\beta$ -diketiminato magnesium(I) complexes: Syntheses and application in catalytic hydroboration of alkyne, nitrile and carbonyl compounds[J]. Organic Chemistry Frontiers, 2018, 5(24): 3538-3547.
- [81] MAGRE M, MAITY B, FALCONNET A, *et al.* Magnesium-catalyzed hydroboration of terminal and internal alkynes[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(21): 7025-7029.
- [82] RAUCH M, RUCCOLO S, PARKIN G. Synthesis, structure, and reactivity of a terminal magnesium hydride compound with a carbarane motif, [Tism<sup>Pr</sup>Benz] MgH: A multifunctional catalyst for hydrosilylation and hydroboration[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(38): 13264-13267.
- [83] MAGRE M, SZEWCZYK M, RUEPING M. Magnesium complexes in hydroelementation and reduction catalysis: Opportunities and challenges[J]. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2021, 32: 100526.
- [84] GUO X M, WANG T, ZHENG Y J, *et al.* Computational study of regiodivergent pathways in the copper-catalyzed borocyanation of 1,3-dienes: Mechanism and origin of regioselectivity[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2019, 904: 121014.
- [85] FU Z X, GUO X M, LI Y P, *et al.* Computational study of catalyst-controlled regiodivergent pathways in hydroboration of 1,3-dienes: Mechanism and origin of regioselectivity[J]. Organic Chemistry Frontiers, 2020, 7(16): 2157-2167.

(上接第 940 页)

- [66] VIJAYAKUMAR R, SIVARAMAN Y, SIDDAPPA K M P, *et al.* Synthesis of lignin nanoparticles employing acid precipitation method and its application to enhance the mechanical, UV-barrier and antioxidant properties of chitosan films[J]. Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2022, 27(2): 99-110.
- [67] BOARINO A, SCHREIER A, LETERRIER Y, *et al.* Uniformly dispersed poly (lactic acid)-grafted lignin nanoparticles enhance antioxidant activity and UV-barrier properties of poly (lactic acid) packaging films[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4(7): 4808-4817.
- [68] LIANG R M, YANG X C, YEW P Y M, *et al.* PLA-lignin nanofibers as antioxidant biomaterials for cartilage regeneration and osteoarthritis treatment[J]. Journal of Nanobiotechnology, 2022, 20(1): 327.
- [69] PERIAKARUPPAN R, LI J J, MEI H L, *et al.* Agro-waste mediated biopolymer for production of biogenic nano iron oxide with superparamagnetic power and antioxidant strength[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 311: 127512.
- [70] DENG P P, CHEN F X, ZHAN H D, *et al.* Conductive, self-healing, adhesive, and antibacterial hydrogels based on lignin/cellulose for rapid MRSA-infected wound repairing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(44): 52333-52345.
- [71] SHIKINAKA K, NAKAMURA M, NAVARRO R R, *et al.* Plant-based antioxidant nanoparticles without biological toxicity[J]. Chemistry Open, 2018, 7(9): 709-712.
- [72] XIA Y (夏悦). Study on antibacterial activity of lignin and ways to improve it[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology (天津科技大学), 2020.
- [73] YOU S H, XIE Y G, ZHUANG X S, *et al.* Effect of high antioxidant activity on bacteriostasis of lignin from sugarcane bagasse[J]. Biochemical Engineering Journal, 2022, 180: 108335.
- [74] VERRILLO M, SAVY D, CANGEMI S, *et al.* Valorization of lignins from energy crops and agro-industrial byproducts as antioxidant and antibacterial materials[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2022, 102(7): 2885-2892.
- [75] PAUL S, THAKUR N S, CHANDNA S, *et al.* Development of a light activatable lignin nanosphere based spray coating for bioimaging and antimicrobial photodynamic therapy[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2021, 9(6): 1592-1603.