



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108707162 B

(45)授权公告日 2020.09.01

(21)申请号 201810456423.2

(22)申请日 2018.05.14

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108707162 A

(43)申请公布日 2018.10.26

(73)专利权人 南京林业大学  
地址 210037 江苏省南京市龙蟠路159号

(72)发明人 马猛涛 华海明 王未凡 徐莉

(74)专利代理机构 南京申云知识产权代理事务  
所(普通合伙) 32274

代理人 邱兴天

(51)Int.Cl.  
C07F 5/04(2006.01)

(56)对比文件

CN 107501309 A,2017.12.22

CN 107602595 A,2018.01.19

CN 106883256 A,2017.06.23

CN 106040303 A,2016.10.26

Hanna Stachowiak等.Catalyst-free and solvent-free hydroboration of aldehydes.《Green Chem.》.2018,第20卷第1738-1742页.

审查员 邱晓伟

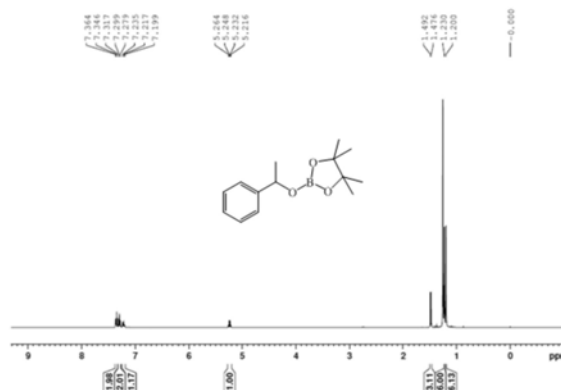
权利要求书1页 说明书8页 附图26页

(54)发明名称

一种无催化剂无溶剂条件下的酮硼氢化反应方法

(57)摘要

本发明公开了一种无催化剂无溶剂条件下的酮硼氢化反应方法,在手套箱中,在核磁管中依次加入酮与频哪醇硼烷,然后移出手套箱进行反应,在无催化剂无溶剂条件下,既可以实现酮硼氢化反应。本发明的酮硼氢化反应,是在无催化剂无溶剂条件下进行,为全新的方法。该方法,简单易操作,所需物品毒性小,安全环保,产物得率高,且在室温下可以储存。该反应活性高,产率高,底物普适性宽,特别适用于酮的硼氢化反应。



1. 一种无催化剂无溶剂条件下的酮硼氢化反应方法,其特征在于,在手套箱中,在核磁管中依次加入酮与频哪醇硼烷,然后移出手套箱进行反应,在无催化剂无溶剂条件下,即可以实现酮硼氢化反应;其中,酮与频哪醇硼烷的摩尔比为1:2,移出手套箱进行反应0.8-9h,反应温度为140℃;所述的酮选自苯乙酮、4-甲基苯乙酮、3-甲基苯乙酮、2-甲基苯乙酮、4-甲氧基苯乙酮、二苯甲酮、异丁基苯基酮、4-氟苯乙酮、4-氯苯乙酮、4-溴苯乙酮、3-氯苯乙酮、2-氯苯乙酮、4-硝基苯乙酮、2-乙酰基呋喃、2-乙酰基噻吩、环庚酮、1-金刚烷甲酮。

## 一种无催化剂无溶剂条件下的酮硼氢化反应方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及酮硼氢化反应技术领域,具体涉及一种无催化剂无溶剂条件下的酮硼氢化反应方法。

### 背景技术

[0002] 醛酮硼氢化反应是一个重要的有机合成反应,不仅可以合成多种有机硼化合物,还可以水解成许多重要的醇[Chong.C.C,Kinjo.R,ACS Catal.2015,5,3238-3259; Geier.S.J,Vogels.C.M,Westcott.S.A,ACS Symp.Ser.2016,1236,209-225]。此外,硼化试剂如频哪醇硼烷,儿茶酚硼烷非常稳定,易处理,避免了使用高度易燃易爆的氢气和其他金属氢化物。所以,合成新的催化剂催化醛酮硼氢化反应,受到了广泛的关注。到目前为止,醛酮硼氢化反应的催化剂包括过渡金属化合物[Das.U.K,Higman.C.S,Gabidullin.B,Hein.J.E,Baker.R.T,ACS Catal.2018,8,1076-1081;Wang.W,Shen.X,Zhao.F,Jiang.H,Yao.W,Pullarkat.S.A,Xu.L,Ma.M,J.Org.Chem.2018,83,69-74],主族化合物[Yadav.S,Pahar.S,Sen.S.S,Chem.Commun.2017,53,4562-4564;Manna.K, Ji.P, Greene.F.X,Lin.W, J.Am.Chem.Soc.2016,138,7488-7491],路易斯酸碱对[Schneider.J,Sindlinger.C.P, Freitag.S.M,Schubert.H,Wesemann.L,Angew.Chem.Int.Ed.2017,56,333-337; Lawson.J.R,Wilkins.L.C,Melen.R.L,Chem.Eur.J.2017,23,10997-11000]。虽然有许多催化剂可用来催化醛酮硼氢化反应,但是它们多少含有金属或有机物,不符合绿色化学。而且,许多催化剂难以合成和储存,且不适合大规模生产,这限制了其在工业上的发展。所以,用一种绿色环保,可大规模合成的方法催化醛酮硼氢化反应势在必行。

[0003] 另一方面,无催化剂无溶剂条件下的硼氢化反应鲜有报道。上个世纪,Knochel和Piers报道了烯烃和炔烃的在无催化剂条件下的硼氢化反应[Tucker.C.E,Davidson.J,Knochel,P,J.Org.Chem.1992,57,3482-3485;Parks.D.J,Piers.W.E,Yap.G.P.A, Organometallics.1998,17,5492-5503;Parks.D.J,Piers.W.E,Tetrahedron,1998,54,15469-15488]。最近,Bertrand等报道了胺、醇、硫醇等在无催化剂条件下与频哪醇硼烷和9-硼双环(3,3,1)-壬烷的去氢偶合[Romero.E.A,Peltier.J.L,Jazzar.R,Bertrand.G, Chem.Commun.2016,52,10563-10565]。不久前,Hreczycho等人报道了无催化剂无溶剂条件下的条件下醛的硼氢化反应[Stachowiak.H, Kaźmierczak.J,Kuciński.K,Hreczycho.G, Green Chem.2018, ahead of print.D0I:10.1039/C8GC00042E]。

[0004] 通常情况下,酮的硼氢化反应比醛的硼氢化反应难,主要因为酮的空间位阻比醛大,所以,酮的硼氢化反应需要更加苛刻的条件。之前报道的有关催化剂催化醛酮的硼氢化和无催化剂无溶剂条件下的条件下醛的硼氢化反应,但是无催化剂无溶剂条件下的条件下酮的硼氢化反应尚未报道。

### 发明内容

[0005] 发明目的:针对现有技术中存在的不足,本发明的目的是提供一种无催化剂无溶

剂条件下的酮的硼氢化反应,具有操作简单,反应活性高,产率高,底物普适性宽等优点。

[0006] 技术方案:为实现上述发明目的,本发明采用的技术方案是:

[0007] 一种无催化剂无溶剂条件下的酮硼氢化反应方法,在手套箱中,在核磁管中依次加入酮与频哪醇硼烷,然后移出手套箱进行反应,在无催化剂无溶剂条件下,既可以实现酮硼氢化反应。

[0008] 所述的无催化剂无溶剂条件下的酮硼氢化反应方法,酮与频哪醇硼烷的摩尔比为1:2。

[0009] 所述的酮选自苯乙酮、4-甲基苯乙酮、3-甲基苯乙酮、2-甲基苯乙酮、4-甲氧基苯乙酮、二苯甲酮、异丁基苯基酮、4-氟苯乙酮、4-氯苯乙酮、4-溴苯乙酮、3-氯苯乙酮、2-氯苯乙酮、4-硝基苯乙酮、2-乙酰基咪喃、2-乙酰基噻吩、环庚酮、1-金刚烷甲酮。

[0010] 所述的无催化剂无溶剂条件下的酮硼氢化反应方法,移出手套箱进行反应,反应温度为140℃。

[0011] 所述的无催化剂无溶剂条件下的酮硼氢化反应方法,移出手套箱进行反应,反应时间0.8-9h。

[0012] 有益效果:与现有技术相比,本发明具有下列优点:

[0013] 1) 本发明的酮硼氢化反应,是在无催化剂无溶剂条件下进行,为全新的方法。

[0014] 2) 本发明的方法,简单易操作,所需物品毒性小,安全环保,产物得率高,且在室温下可以储存。

[0015] 3) 本发明的反应活性高,产率高,底物普适性宽,特别适用于酮的硼氢化反应。

#### 附图说明

[0016] 图1是实施例1产物的<sup>1</sup>H NMR图;

[0017] 图2是实施例1产物的<sup>13</sup>C NMR图;

[0018] 图3是实施例1产物的<sup>11</sup>B NMR图;

[0019] 图4是实施例2产物的<sup>1</sup>H NMR图;

[0020] 图5是实施例2产物的<sup>13</sup>C NMR图;

[0021] 图6是实施例2产物的<sup>11</sup>B NMR图;

[0022] 图7是实施例3产物的<sup>1</sup>H NMR图;

[0023] 图8是实施例3产物的<sup>13</sup>C NMR图;

[0024] 图9是实施例3产物的<sup>11</sup>B NMR图;

[0025] 图10是实施例4产物的<sup>1</sup>H NMR图;

[0026] 图11是实施例4产物的<sup>13</sup>C NMR图;

[0027] 图12是实施例4产物的<sup>11</sup>B NMR图;

[0028] 图13是实施例5产物的<sup>1</sup>H NMR图;

[0029] 图14是实施例5产物的<sup>13</sup>C NMR图;

[0030] 图15是实施例5产物的<sup>11</sup>B NMR图;

[0031] 图16是实施例6产物的<sup>1</sup>H NMR图;

[0032] 图17是实施例6产物的<sup>13</sup>C NMR图;

[0033] 图18是实施例6产物的<sup>11</sup>B NMR图;

- [0034] 图19是实施例7产物的 $^1\text{H}$  NMR图；  
[0035] 图20是实施例7产物的 $^{13}\text{C}$  NMR图；  
[0036] 图21是实施例7产物的 $^{11}\text{B}$  NMR图；  
[0037] 图22是实施例8产物的 $^1\text{H}$  NMR图；  
[0038] 图23是实施例8产物的 $^{13}\text{C}$  NMR图；  
[0039] 图24是实施例8产物的 $^{11}\text{B}$  NMR图；  
[0040] 图25是实施例8产物的 $^{19}\text{F}$  NMR图；  
[0041] 图26是实施例9产物的 $^1\text{H}$  NMR图；  
[0042] 图27是实施例9产物的 $^{13}\text{C}$  NMR图；  
[0043] 图28是实施例9产物的 $^{11}\text{B}$  NMR图；  
[0044] 图29是实施例10产物的 $^1\text{H}$  NMR图；  
[0045] 图30是实施例10产物的 $^{13}\text{C}$  NMR图；  
[0046] 图31是实施例10产物的 $^{11}\text{B}$  NMR图；  
[0047] 图32是实施例11产物的 $^1\text{H}$  NMR图；  
[0048] 图33是实施例11产物的 $^{13}\text{C}$  NMR图；  
[0049] 图34是实施例11产物的 $^{11}\text{B}$  NMR图；  
[0050] 图35是实施例12产物的 $^1\text{H}$  NMR图；  
[0051] 图36是实施例12产物的 $^{13}\text{C}$  NMR图；  
[0052] 图37是实施例12产物的 $^{11}\text{B}$  NMR图；  
[0053] 图38是实施例13产物的 $^{13}\text{C}$  NMR图；  
[0054] 图39是实施例13产物的 $^{13}\text{C}$  NMR图；  
[0055] 图40是实施例13产物的 $^{11}\text{B}$  NMR图；  
[0056] 图41是实施例14产物的 $^1\text{H}$  NMR图；  
[0057] 图42是实施例14产物的 $^{13}\text{C}$  NMR图；  
[0058] 图43是实施例14产物的 $^{11}\text{B}$  NMR图；  
[0059] 图44是实施例15产物的 $^1\text{H}$  NMR图；  
[0060] 图45是实施例15产物的 $^{13}\text{C}$  NMR图；  
[0061] 图46是实施例15产物的 $^{11}\text{B}$  NMR图；  
[0062] 图47是实施例16产物的 $^1\text{H}$  NMR图；  
[0063] 图48是实施例16产物的 $^{13}\text{C}$  NMR图；  
[0064] 图49是实施例16产物的 $^{11}\text{B}$  NMR图；  
[0065] 图50是实施例17产物的 $^1\text{H}$  NMR图；  
[0066] 图51是实施例17产物的 $^{13}\text{C}$  NMR图；  
[0067] 图52是实施例17产物的 $^{11}\text{B}$  NMR图。

### 具体实施方式

[0068] 下面结合实施例对本发明作进一步说明。

[0069] 实施例1

[0070] 无催化剂无溶剂条件下的苯乙酮与频哪醇硼烷合成硼酸酯的反应方法,过程如

下:

[0071] 在手套箱中,在核磁管中依次加入苯乙酮0.5mmol与频哪醇硼烷1mmol,然后将其移出手套箱,140℃反应3h,测核磁,经计算得出产率99%。

[0072] 对产物进行表征,其核磁图如图1、图2和图3所示,具体的核磁数据:<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ7.36 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.2Hz, 2H, Ar-H), 7.30 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.2Hz, 2H, Ar-H), 7.22 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.2Hz, 1H, Ar-H), 5.24 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.4Hz, 1H, OCH), 1.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.4Hz, 3H, OCHCH<sub>3</sub>), 1.23 (s, 6H, BOCMe<sub>2</sub>), 1.20 (s, 6H, BOCMe<sub>2</sub>)。 <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (101MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ144.71, 128.30, 127.21, 125.46 (Ar-C), 82.85 (BOCMe<sub>2</sub>), 72.70 (OCH), 25.55 (CH<sub>3</sub>CHO), 24.68, 24.64 (BOCMe<sub>2</sub>)。 <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} NMR (128MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ21.96。

[0073] 实施例2

[0074] 无催化剂无溶剂条件下的4-甲基苯乙酮与频哪醇硼烷合成硼酸酯的反应方法,过程如下:

[0075] 在手套箱中,在核磁管中依次加入4-甲基苯乙酮0.5mmol与频哪醇硼烷1mmol,然后将其移出手套箱,140℃反应1.6h,测核磁,经计算得出产率99%。

[0076] 对产物进行表征,其核磁图如图4、图5和图6所示,具体的核磁数据:核磁数据:<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ7.25 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=8.0Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=8.0Hz, 2H, Ar-H), 5.21 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.4Hz, 1H, OCH), 2.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.47 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.4Hz, 3H, OCHCH<sub>3</sub>), 1.23 (s, 6H, BOCMe<sub>2</sub>), 1.20 (s, 6H, BOCMe<sub>2</sub>)。 <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (101MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ141.67, 136.59, 128.85, 125.29 (Ar-C), 82.65 (BOCMe<sub>2</sub>), 72.42 (OCH), 25.45 (CH<sub>3</sub>CHO), 24.57, 24.53 (BOCMe<sub>2</sub>), 21.06 (CH<sub>3</sub>)。 <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} NMR (128MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ22.08。

[0077] 实施例3

[0078] 无催化剂无溶剂条件下的3-甲基苯乙酮与频哪醇硼烷合成硼酸酯的反应方法,过程如下:

[0079] 在手套箱中,在核磁管中依次加入对3-甲基苯乙酮0.5mmol与频哪醇硼烷1mmol,然后将其移出手套箱,140℃反应3h,测核磁,经计算得出产率99%。

[0080] 对产物进行表征,其核磁图如图7、图8和图9所示,具体的核磁数据:核磁数据:<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ7.20-7.12 (m, 3H, Ar-H), 7.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.2Hz, 1H, Ar-H), 5.21 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.4Hz, 1H, OCH), 2.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.47 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.4Hz, 3H, OCHCH<sub>3</sub>), 1.23 (s, 6H, BOCMe<sub>2</sub>), 1.21 (s, 6H, BOCMe<sub>2</sub>)。 <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (101MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ144.52, 137.72, 128.08, 127.82, 125.98, 122.41 (Ar-C), 82.68 (BOCMe<sub>2</sub>), 72.55 (OCH), 25.50 (CH<sub>3</sub>CHO), 24.57, 24.53 (BOCMe<sub>2</sub>), 21.43 (CH<sub>3</sub>)。 <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} NMR (128MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ22.08。

[0081] 实施例4

[0082] 无催化剂无溶剂条件下的2-甲基苯乙酮与频哪醇硼烷合成硼酸酯的反应,过程如下:

[0083] 在手套箱中,在核磁管中依次加入对2-甲基苯乙酮0.5mmol与频哪醇硼烷1mmol,然后将其移出手套箱,140℃反应2h,测核磁,经计算得出产率98%。

[0084] 对产物进行表征,其核磁图如图10、图11和图12所示,具体的核磁数据:核磁数据:<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ7.52 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.6Hz, 1H, Ar-H), 7.21-7.08 (m, 3H, Ar-H), 5.43 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.4Hz, 1H, OCH), 2.34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.45 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.4Hz, 3H, OCHCH<sub>3</sub>), 1.23 (s, 6H,

BOCMe<sub>2</sub>), 1.19 (s, 6H, BOCMe<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (101MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ142.93, 133.79, 130.10, 126.99, 126.27, 125.21 (Ar-C), 82.77 (BOCMe<sub>2</sub>), 69.59 (OCH), 24.66, 24.61 (BOCMe<sub>2</sub>), 24.30 (CH<sub>3</sub>CHO), 19.13 (CH<sub>3</sub>). <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} NMR (128MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ21.97。

#### [0085] 实施例5

[0086] 无催化剂无溶剂条件下的4-甲氧基苯乙酮与频哪醇硼烷合成硼酸酯的反应方法, 过程如下:

[0087] 在手套箱中, 在核磁管中依次加入对4-甲氧基苯乙酮0.5mmol与频哪醇硼烷1mmol, 然后将其移出手套箱, 140℃反应0.8h, 测核磁, 经计算得出产率99%。

[0088] 对产物进行表征, 其核磁图如图13、图14和图15所示, 具体的核磁数据: 核磁数据: <sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ7.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=8.4Hz, 2H, Ar-H), 6.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=8.8Hz, 2H, Ar-H), 5.20 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.4Hz, 1H, OCH), 3.79 (OCH<sub>3</sub>), 1.47 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.4Hz, 3H, OCHCH<sub>3</sub>), 1.24 (s, 6H, BOCMe<sub>2</sub>), 1.21 (s, 6H, BOCMe<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (101MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ158.87, 136.97, 126.77, 113.68 (Ar-C), 82.81 (BOCMe<sub>2</sub>), 72.36 (OCH), 55.37 (OCH<sub>3</sub>), 25.46 (CH<sub>3</sub>CHO), 24.71, 24.65 (BOCMe<sub>2</sub>). <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} NMR (128MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ22.00。

#### [0089] 实施例6

[0090] 无催化剂无溶剂条件下的二苯甲酮与频哪醇硼烷合成硼酸酯的反应方法, 过程如下:

[0091] 在手套箱中, 在核磁管中依次加入对二苯甲酮0.5mmol与频哪醇硼烷1mmol, 然后将其移出手套箱, 140℃反应0.8h, 测核磁, 经计算得出产率99%。

[0092] 对产物进行表征, 其核磁图如图16、图17和图18所示, 具体的核磁数据: 核磁数据: <sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ7.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.6Hz, 4H, Ar-H), 7.26 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.2Hz, 4H, Ar-H), 7.18 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.2Hz, 2H, Ar-H), 6.18 (s, 1H, OCH), 1.17 (s, 12H, BOCMe<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (101MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ143.11, 128.19, 127.25, 126.46 (Ar-C), 82.89 (BOCMe<sub>2</sub>), 77.88 (OCH), 24.48 (BOCMe<sub>2</sub>). <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} NMR (128MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ22.45。

#### [0093] 实施例7

[0094] 无催化剂无溶剂条件下的异丁基苯基酮与频哪醇硼烷合成硼酸酯的反应方法, 过程如下:

[0095] 在手套箱中, 在核磁管中依次加入对异丁基苯基酮0.5mmol与频哪醇硼烷1mmol, 然后将其移出手套箱, 140℃反应2.5h, 测核磁, 经计算得出产率99%。

[0096] 对产物进行表征, 其核磁图如图19、图20和图21所示, 具体的核磁数据: 核磁数据: <sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ7.31-7.26 (m, 4H, Ar-H), 7.22-7.19 (m, 1H, Ar-H), 4.81 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.4Hz, 1H, OCH), 1.97 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.4Hz, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.20 (s, 6H, BOCMe<sub>2</sub>), 1.62 (s, 6H, BOCMe<sub>2</sub>), 0.90 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.8Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.8Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (101MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ142.42, 127.76, 126.95, 126.44 (Ar-C), 82.52 (BOCMe<sub>2</sub>), 81.40 (OCH), 35.26 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.44 (BOCMe<sub>2</sub>), 18.80, 17.48 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} NMR (128MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ22.09。

#### [0097] 实施例8

[0098] 无催化剂无溶剂条件下的4-氟苯乙酮与频哪醇硼烷合成硼酸酯的反应方法, 过程如下:

[0099] 在手套箱中, 在核磁管中依次加入4-氟苯乙酮0.5mmol与频哪醇硼烷1mmol, 然后

将其移出手套箱,140℃反应7h,测核磁,经计算得出产率99%。

[0100] 对产物进行表征,其核磁图如图22、图23、图24和图25所示,具体的核磁数据:核磁数据: $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 7.33 (q,  $^3J_{\text{HH}}=5.2\text{Hz}$ , 2H, Ar-H), 6.99 (t,  $^3J_{\text{HH}}=8.4\text{Hz}$ , 2H, Ar-H), 5.22 (q,  $^3J_{\text{HH}}=6.4\text{Hz}$ , 1H, OCH), 1.47 (d,  $^3J_{\text{HH}}=6.4\text{Hz}$ , 3H, OCHCH<sub>3</sub>), 1.24 (s, 6H, BOCMe<sub>2</sub>), 1.21 (s, 6H, BOCMe<sub>2</sub>)。  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } NMR (101MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 162.06 (d,  $^3J_{\text{C-F}}=245.43\text{Hz}$ ), 140.46 (d,  $^3J_{\text{C-F}}=3.03\text{Hz}$ ), 127.13 (d,  $^3J_{\text{C-F}}=8.08\text{Hz}$ ), 115.04 (d,  $^3J_{\text{C-F}}=21.21\text{Hz}$ ) (Ar-C), 82.89 (BOCMe<sub>2</sub>), 72.10 (OCH), 25.49 (CH<sub>3</sub>CHO), 24.65, 24.59 (BOCMe<sub>2</sub>)。  $^{11}\text{B}$  { $^1\text{H}$ } NMR (128MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 21.92。  $^{19}\text{F}$  { $^1\text{H}$ } NMR (376MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ -115.97。

[0101] 实施例9

[0102] 无催化剂无溶剂条件下的4-氯苯乙酮与频哪醇硼烷合成硼酸酯的反应方法,过程如下:

[0103] 在手套箱中,在核磁管中依次加入4-氯苯乙酮0.5mmol与频哪醇硼烷1mmol,然后将其移出手套箱,140℃反应7h,测核磁,经计算得出产率99%。

[0104] 对产物进行表征,其核磁图如图26、图27和图28所示,具体的核磁数据:核磁数据: $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 7.28 (s, 4H, Ar-H), 5.21 (q,  $^3J_{\text{HH}}=6.4\text{Hz}$ , 1H, OCH), 1.46 (d,  $^3J_{\text{HH}}=6.4\text{Hz}$ , 3H, OCHCH<sub>3</sub>), 1.24 (s, 6H, BOCMe<sub>2</sub>), 1.21 (s, 6H, BOCMe<sub>2</sub>)。  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } NMR (101MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 143.20, 132.83, 128.40, 126.87 (Ar-C), 82.93 (BOCMe<sub>2</sub>), 72.02 (OCH), 25.42 (CH<sub>3</sub>CHO), 24.63, 24.59 (BOCMe<sub>2</sub>)。  $^{11}\text{B}$  { $^1\text{H}$ } NMR (128MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 22.02。

[0105] 实施例10

[0106] 无催化剂无溶剂条件下的4-溴苯乙酮与频哪醇硼烷合成硼酸酯的反应方法,过程如下:

[0107] 在手套箱中,在核磁管中依次加入4-溴苯乙酮0.5mmol与频哪醇硼烷1mmol,然后将其移出手套箱,140℃反应6h,测核磁,经计算得出产率99%。

[0108] 对产物进行表征,其核磁图如图29、图30和图31所示,具体的核磁数据:核磁数据: $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 7.43 (d,  $^3J_{\text{HH}}=6.8\text{Hz}$ , 2H, Ar-H), 7.23 (d,  $^3J_{\text{HH}}=6.8\text{Hz}$ , 2H, Ar-H), 5.19 (q,  $^3J_{\text{HH}}=6.4\text{Hz}$ , 1H, OCH), 1.45 (d,  $^3J_{\text{HH}}=6.4\text{Hz}$ , 3H, OCHCH<sub>3</sub>), 1.23 (s, 6H, BOCMe<sub>2</sub>), 1.21 (s, 6H, BOCMe<sub>2</sub>)。  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } NMR (101MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 143.67, 131.29, 127.16, 120.86 (Ar-C), 82.85 (BOCMe<sub>2</sub>), 71.97 (OCH), 25.34 (CH<sub>3</sub>CHO), 24.58, 24.54 (BOCMe<sub>2</sub>)。  $^{11}\text{B}$  { $^1\text{H}$ } NMR (128MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 22.03。

[0109] 实施例11

[0110] 无催化剂无溶剂条件下的3-氯苯乙酮与频哪醇硼烷合成硼酸酯的反应方法,过程如下:

[0111] 在手套箱中,在核磁管中依次加入3-氯苯乙酮0.5mmol与频哪醇硼烷1mmol,然后将其移出手套箱,140℃反应5h,测核磁,经计算得出产率99%。

[0112] 对产物进行表征,其核磁图如图32、图33和图34所示,具体的核磁数据:核磁数据: $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 7.37 (s, 1H, Ar-H), 7.26-7.19 (m, 3H, Ar-H), 5.20 (q,  $^3J_{\text{HH}}=6.4\text{Hz}$ , 1H, OCH), 1.47 (d,  $^3J_{\text{HH}}=6.4\text{Hz}$ , 3H, OCHCH<sub>3</sub>), 1.24 (s, 6H, BOCMe<sub>2</sub>), 1.22 (s, 6H, BOCMe<sub>2</sub>)。  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } NMR (101MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 146.69, 134.15, 129.55, 127.25, 125.64, 123.54 (Ar-C), 82.91 (BOCMe<sub>2</sub>), 71.96 (OCH), 25.34 (CH<sub>3</sub>CHO), 24.59, 24.54 (BOCMe<sub>2</sub>)。  $^{11}\text{B}$  { $^1\text{H}$ } NMR (128MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):



822.04。

[0113] 实施例12

[0114] 无催化剂无溶剂条件下的2-氯苯乙酮与频哪醇硼烷合成硼酸酯的反应方法,过程如下:

[0115] 在手套箱中,在核磁管中依次加入2-氯苯乙酮0.5mmol与频哪醇硼烷1mmol,然后将其移出手套箱,140℃反应9h,测核磁,经计算得出产率99%。

[0116] 对产物进行表征,其核磁图如图35、图36和图37所示,具体的核磁数据:核磁数据:<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ7.63 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=8.0Hz, 1H, Ar-H), 7.31-7.24 (m, 2H, Ar-H), 7.19-7.15 (m, 1H, Ar-H), 5.58 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.4Hz, 1H, OCH), 1.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.4Hz, 3H, OCHCH<sub>3</sub>), 1.25 (s, 6H, BOCMe<sub>2</sub>), 1.22 (s, 6H, BOCMe<sub>2</sub>)。 <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (101MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ142.32, 131.17, 129.19, 128.22, 127.11, 126.72 (Ar-C), 82.96 (BOCMe<sub>2</sub>), 69.61 (OCH), 24.62 (BOCMe<sub>2</sub>), 23.96 (CH<sub>3</sub>CHO)。 <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} NMR (128MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ21.99。

[0117] 实施例13

[0118] 无催化剂无溶剂条件下的4-硝基苯乙酮与频哪醇硼烷合成硼酸酯的反应方法,过程如下:

[0119] 在手套箱中,在核磁管中依次加入4-硝基苯乙酮0.5mmol与频哪醇硼烷1mmol,然后将其移出手套箱,140℃反应1h,测核磁,经计算得出产率98%。

[0120] 对产物进行表征,其核磁图如图38、图39和图40所示,具体的核磁数据:核磁数据:<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ8.18 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=8.8Hz, 2H, Ar-H), 7.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=8.8Hz, 2H, Ar-H), 5.35 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.4Hz, 1H, OCH), 1.52 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.4Hz, 3H, OCHCH<sub>3</sub>), 1.26 (s, 6H, BOCMe<sub>2</sub>), 1.23 (s, 6H, BOCMe<sub>2</sub>)。 <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (101MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ151.81, 147.00, 126.06, 123.46 (Ar-C), 83.00 (BOCMe<sub>2</sub>), 71.66 (OCH), 25.16 (CH<sub>3</sub>CHO), 24.44 (BOCMe<sub>2</sub>)。 <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} NMR (128MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ21.13。

[0121] 实施例14

[0122] 无催化剂无溶剂条件下的2-乙酰基咪喃与频哪醇硼烷合成硼酸酯的反应方法,过程如下:

[0123] 在手套箱中,在核磁管中依次加入2-乙酰基咪喃0.5mmol与频哪醇硼烷1mmol,然后将其移出手套箱,140℃反应2.5h,测核磁,经计算得出产率98%。

[0124] 对产物进行表征,其核磁图如图41、图42和图43所示,具体的核磁数据:核磁数据:<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ7.34-7.33 (m, 1H, Ar-H), 6.30-6.28 (m, 1H, Ar-H), 6.23 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=3.2Hz, 1H, Ar-H), 5.24 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.4Hz, 1H, OCH), 1.54 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.4Hz, 3H, OCHCH<sub>3</sub>), 1.25 (s, 12H, BOCMe<sub>2</sub>)。 <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (101MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ156.37, 141.72, 110.03, 105.57 (Ar-C), 82.90 (BOCMe<sub>2</sub>), 66.11 (OCH), 24.60 (BOCMe<sub>2</sub>), 21.02 (CH<sub>3</sub>CHO)。 <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} NMR (128MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ22.11。

[0125] 实施例15

[0126] 无催化剂无溶剂条件下的2-乙酰基噻吩与频哪醇硼烷合成硼酸酯的反应方法,过程如下:

[0127] 在手套箱中,在核磁管中依次加入2-乙酰基噻吩0.5mmol与频哪醇硼烷1mmol,然后将其移出手套箱,140℃反应3h,测核磁,经计算得出产率97%。

[0128] 对产物进行表征,其核磁图如图44、图45和图46所示,具体的核磁数据:核磁数据: $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 7.19 (d,  $^3J_{\text{HH}}=5.2\text{Hz}$ , 1H, Ar-H), 6.96-6.91 (m, 2H, Ar-H), 5.48 (q,  $^3J_{\text{HH}}=6.4\text{Hz}$ , 1H, OCH), 1.59 (d,  $^3J_{\text{HH}}=6.4\text{Hz}$ , 3H, OCHCH<sub>3</sub>), 1.25 (s, 6H, BOCMe<sub>2</sub>), 1.24 (s, 6H, BOCMe<sub>2</sub>).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } NMR (101MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 148.25, 126.43, 124.16, 123.32 (Ar-C), 82.95 (BOCMe<sub>2</sub>), 68.67 (OCH), 25.11 (CH<sub>3</sub>CHO), 24.67, 24.58 (BOCMe<sub>2</sub>).  $^{11}\text{B}$  { $^1\text{H}$ } NMR (128MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 22.06.

[0129] 实施例16

[0130] 无催化剂无溶剂条件下的环庚酮与频哪醇硼烷合成硼酸酯的反应方法,过程如下:

[0131] 在手套箱中,在核磁管中依次加入环庚酮0.5mmol与频哪醇硼烷1mmol,然后将其移出手套箱,140℃反应2.5h,测核磁,经计算得出产率99%。

[0132] 对产物进行表征,其核磁图如图47、图48和图49所示,具体的核磁数据:核磁数据: $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 4.21 (sept,  $^3J_{\text{HH}}=4.8\text{Hz}$ , 1H, OCH), 1.89-1.82 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.69-1.60 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.55-1.52 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.43-1.37 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.24 (s, 12H, BOCMe<sub>2</sub>).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } NMR (101MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 82.32 (BOCMe<sub>2</sub>), 74.96 (OCH), 36.39, 28.26 (CH<sub>2</sub>), 24.55 (BOCMe<sub>2</sub>), 22.35 (CH<sub>2</sub>).  $^{11}\text{B}$  { $^1\text{H}$ } NMR (128MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 21.74.

[0133] 实施例17

[0134] 无催化剂无溶剂条件下的1-金刚烷甲酮与频哪醇硼烷合成硼酸酯的反应方法,过程如下:

[0135] 在手套箱中,在核磁管中依次加入1-金刚烷甲酮0.5mmol与频哪醇硼烷1mmol,然后将其移出手套箱,140℃反应2.5h,测核磁,经计算得出产率99%。

[0136] 对产物进行表征,其核磁图如图50、图51和图52所示,具体的核磁数据:核磁数据: $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 3.69 (q,  $^3J_{\text{HH}}=6.4\text{Hz}$ , 1H, OCH), 1.96 (s, 3H, CH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 1.70-1.49 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.253 (s, 6H, BOCMe<sub>2</sub>), 1.248 (s, 6H, BOCMe<sub>2</sub>), 1.09 (d,  $^3J_{\text{HH}}=6.4\text{Hz}$ , 3H, OCHCH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } NMR (101MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 82.48 (BOCMe<sub>2</sub>), 78.47 (OCH), 37.72, 37.36, 36.51, 28.47 (C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>), 24.73, 24.54 (BOCMe<sub>2</sub>), 15.99 (CH<sub>3</sub>CHO).  $^{11}\text{B}$  { $^1\text{H}$ } NMR (128MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 21.89.

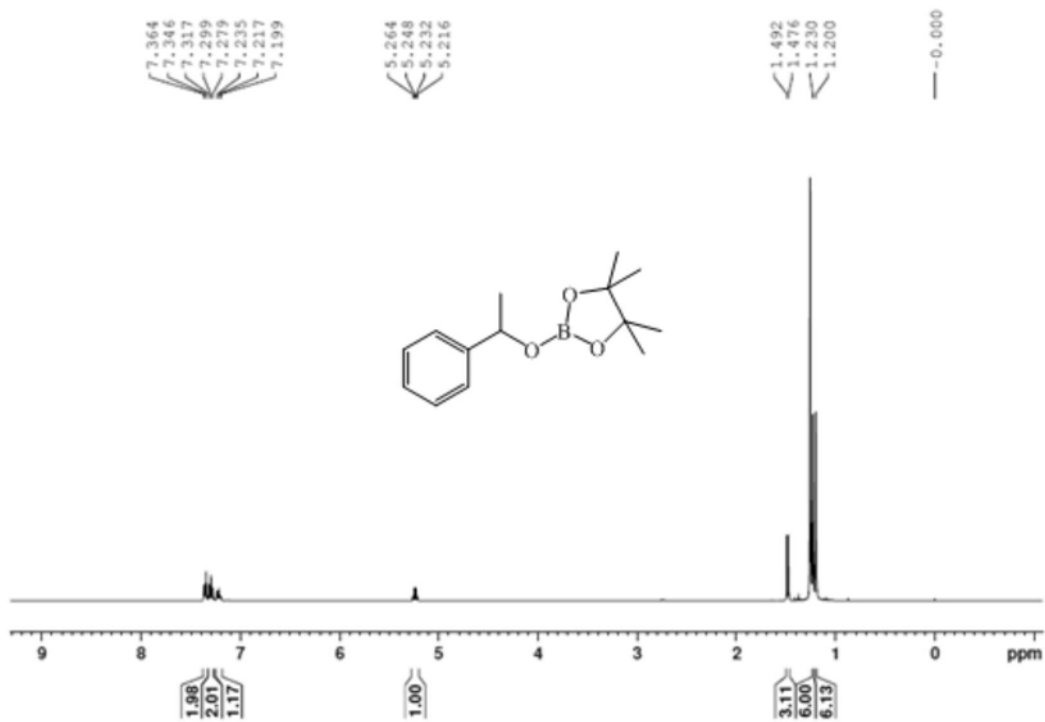


图1

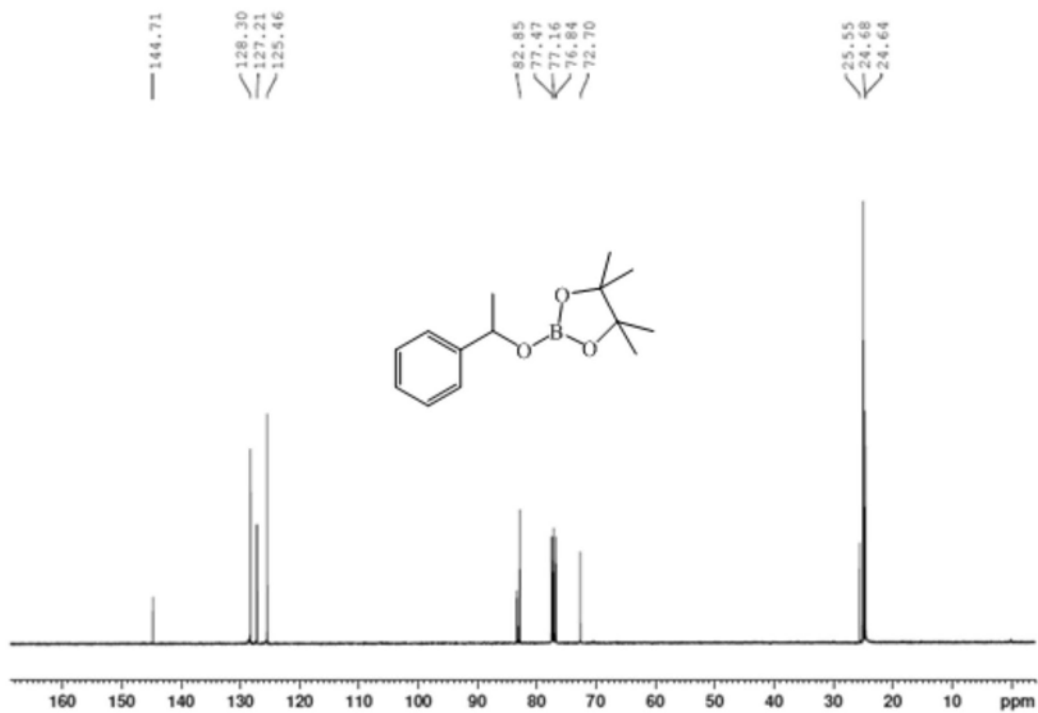


图2

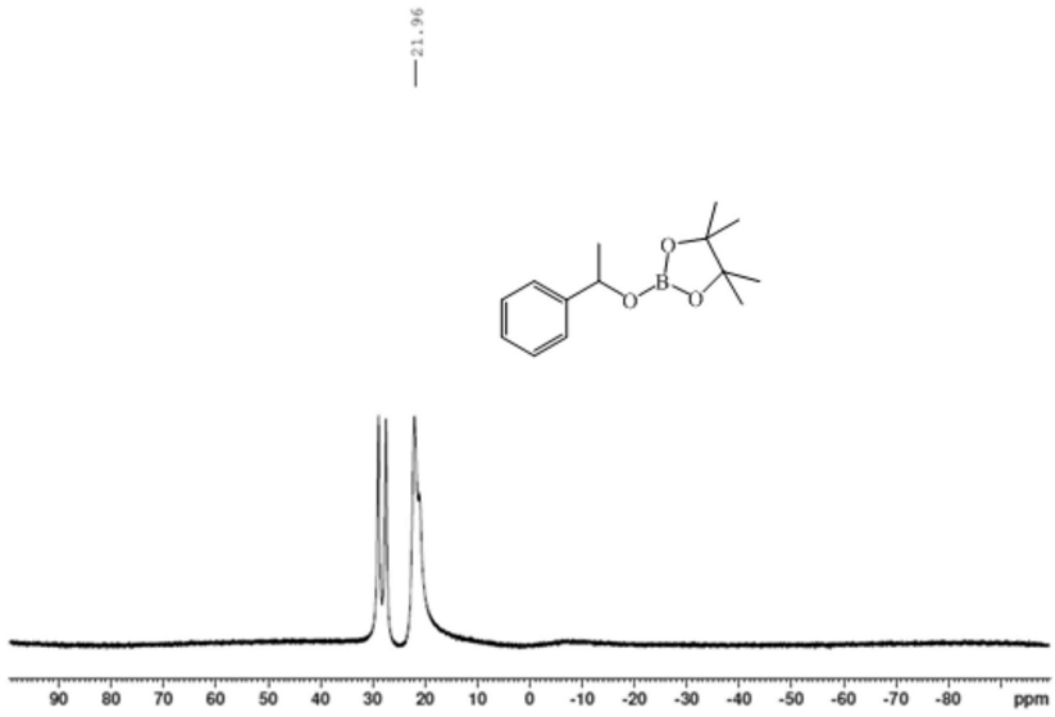


图3

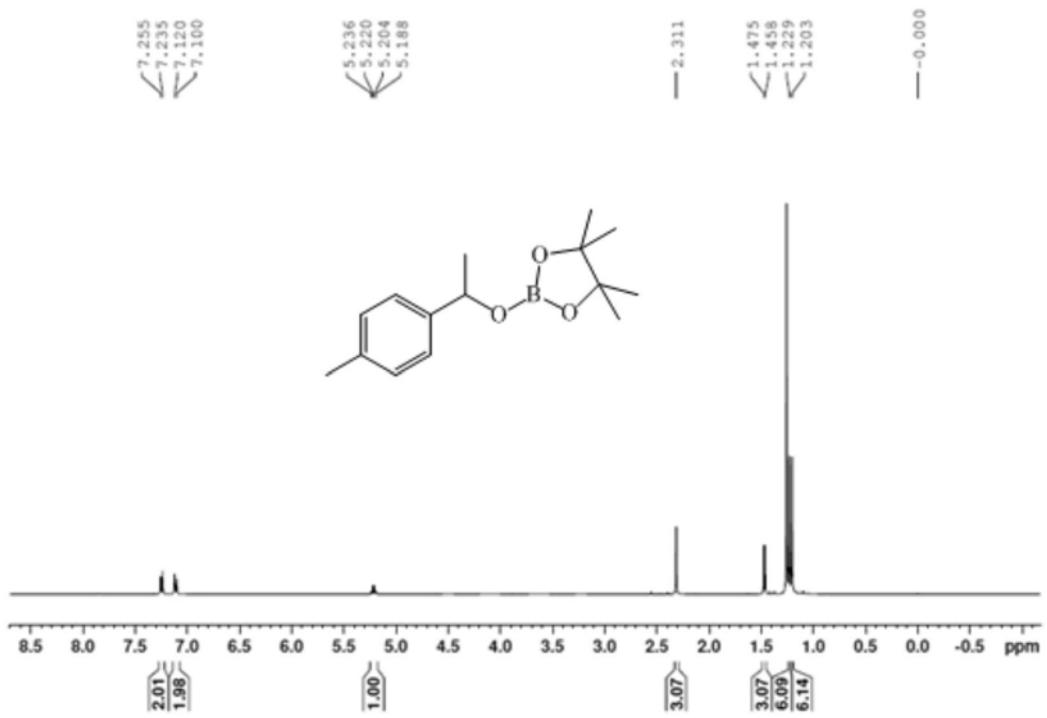


图4

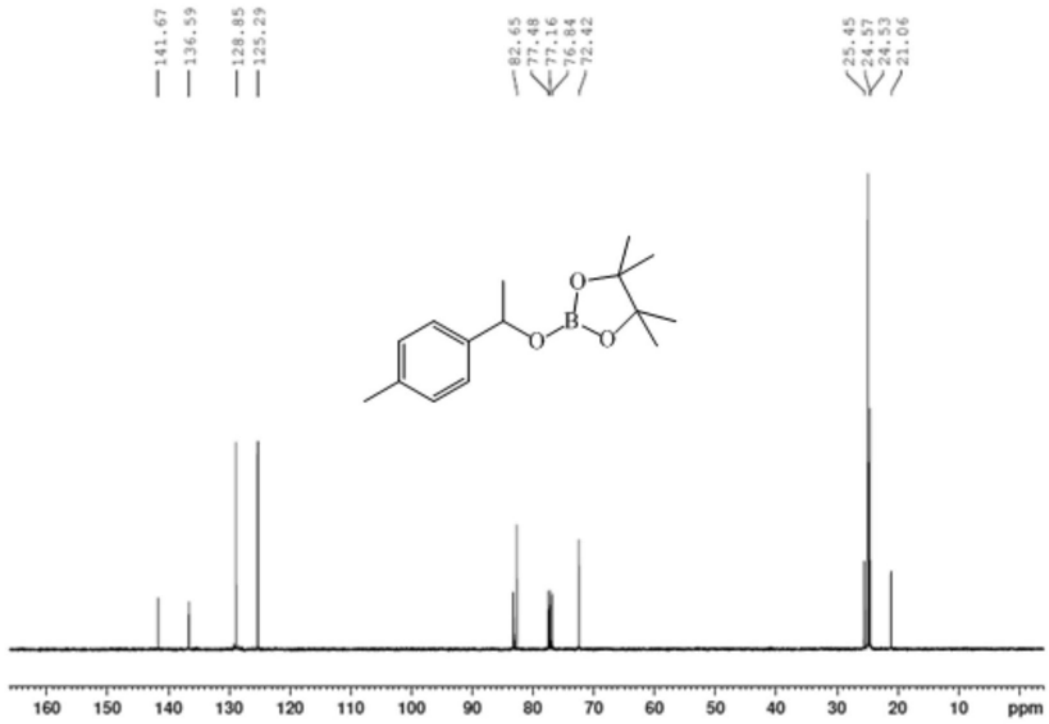


图5

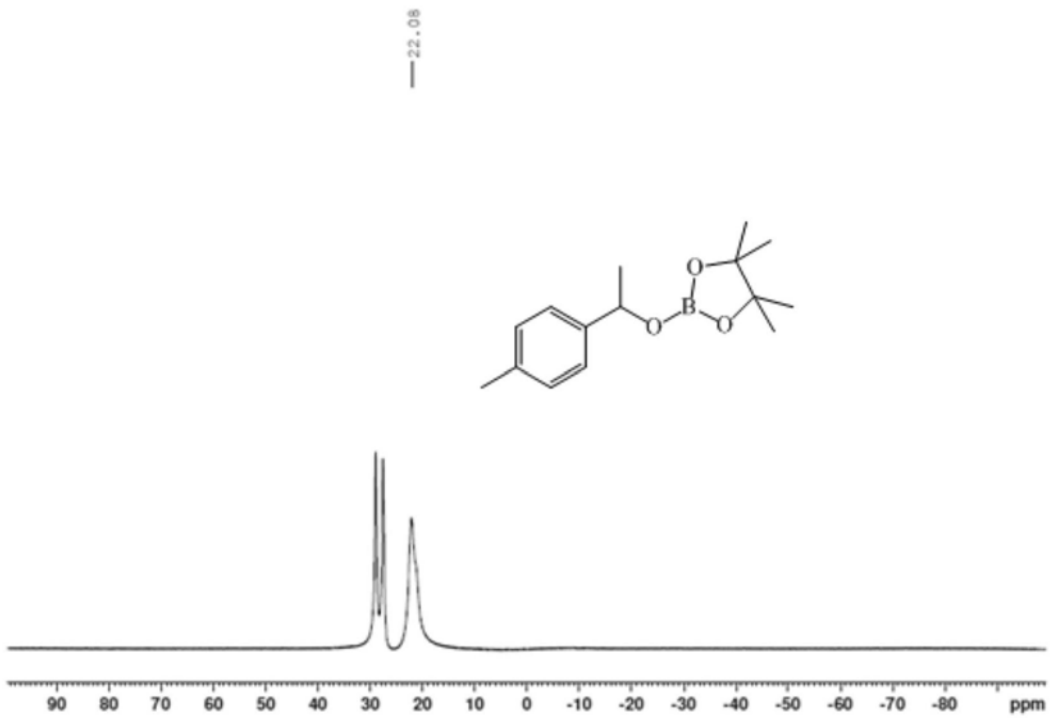


图6

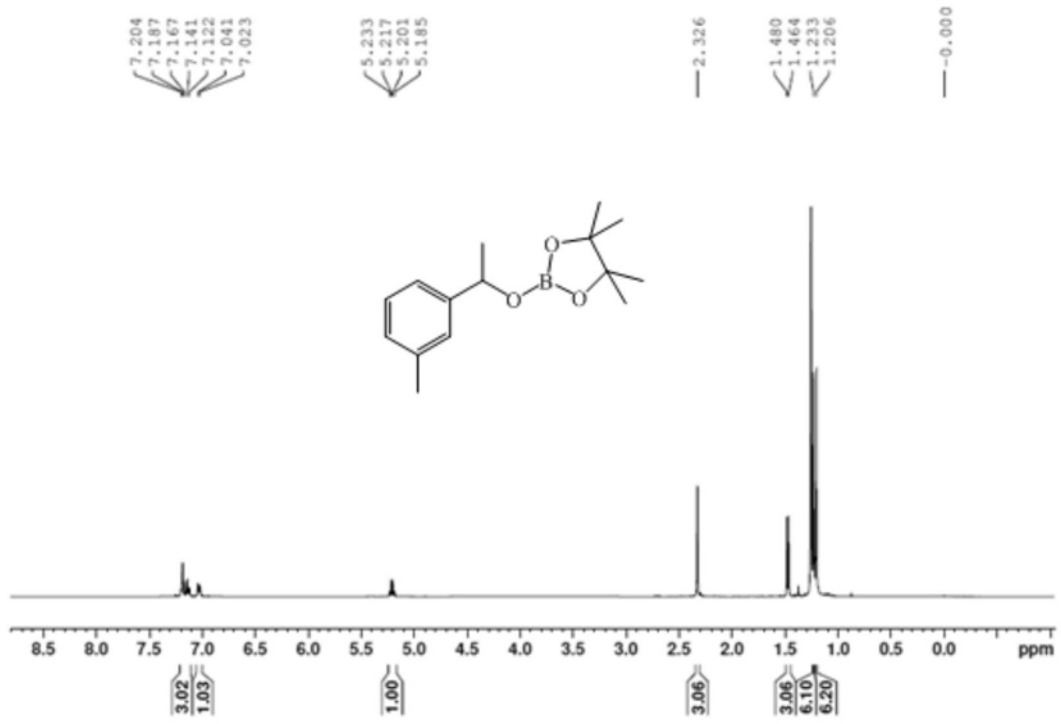


图7

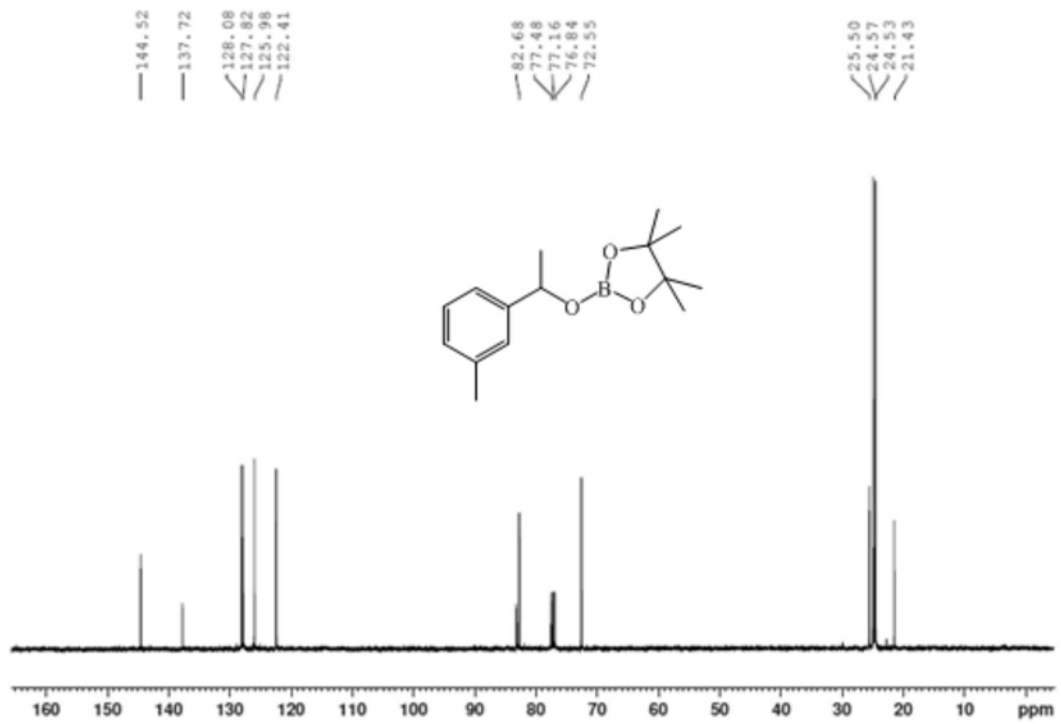


图8

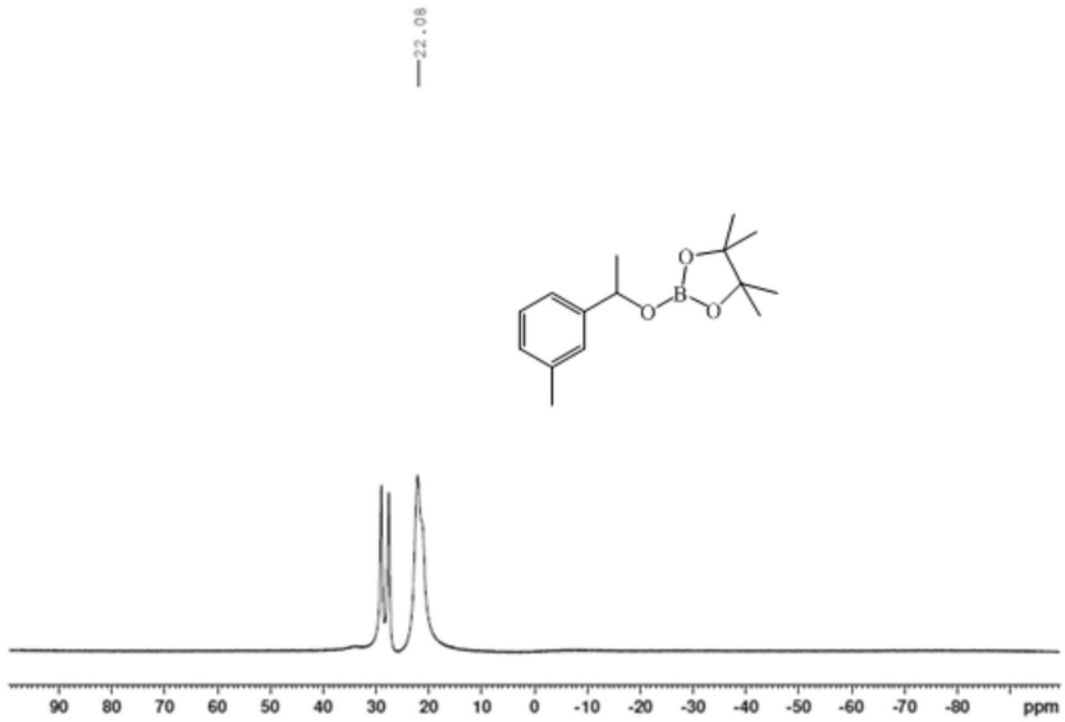


图9

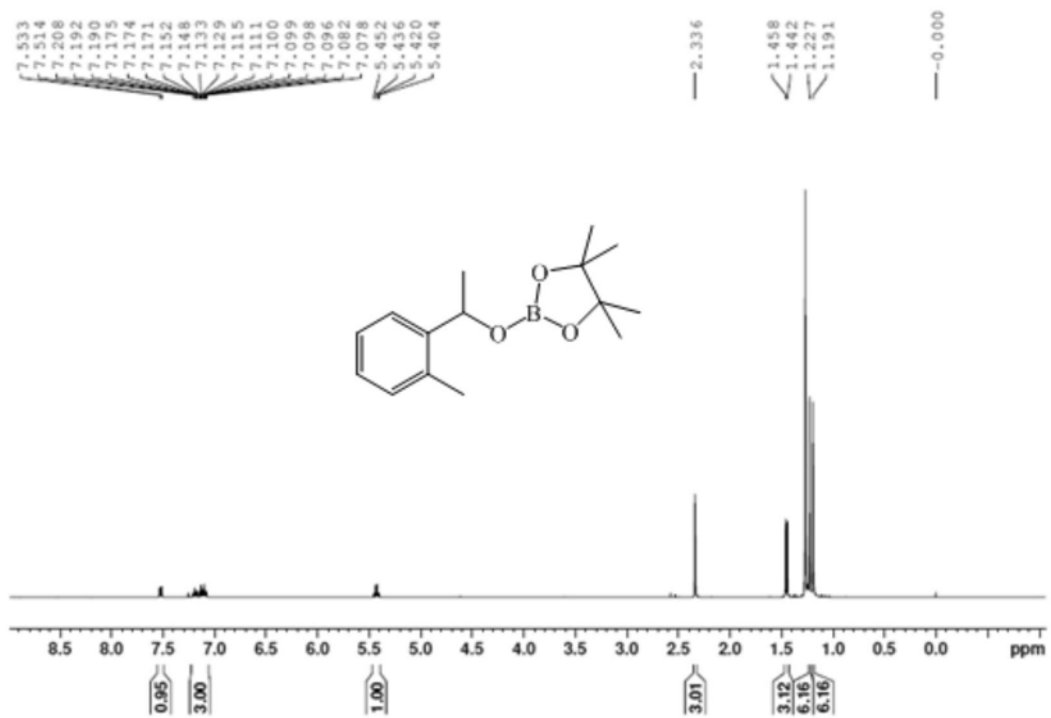


图10

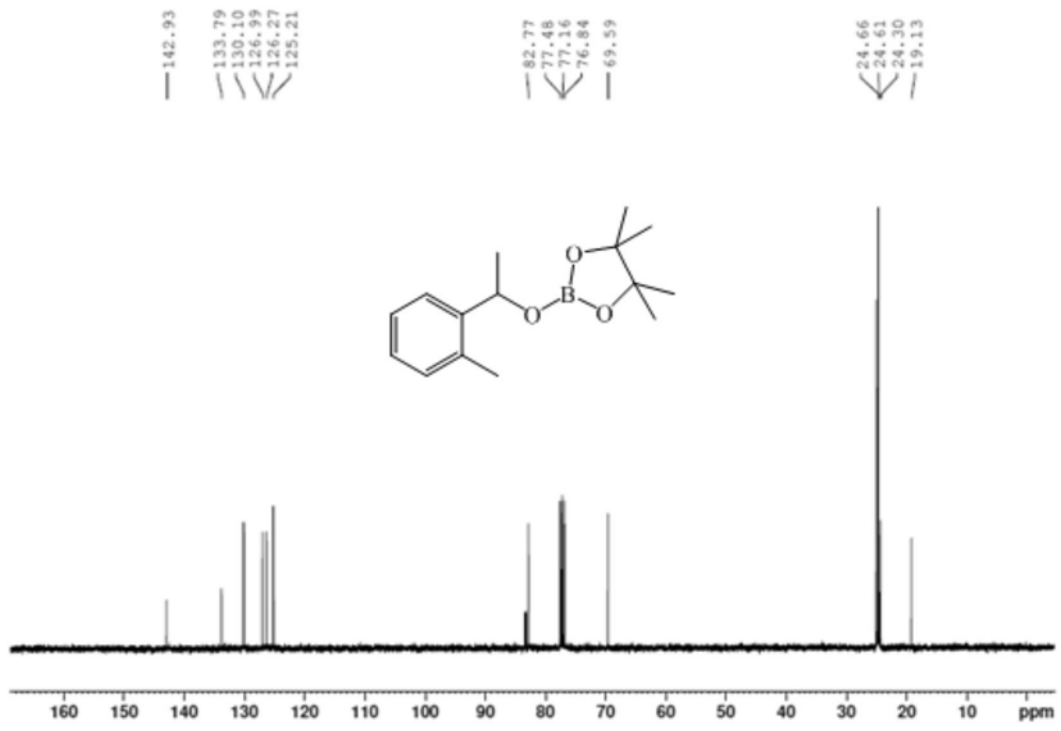


图11

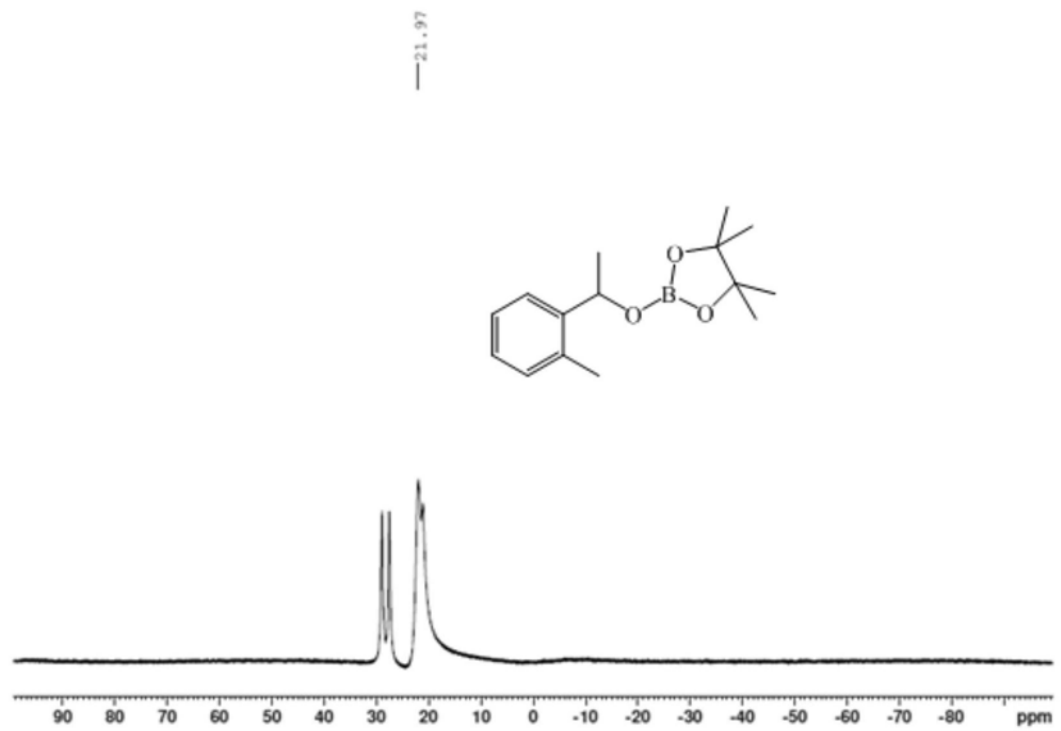


图12





图13

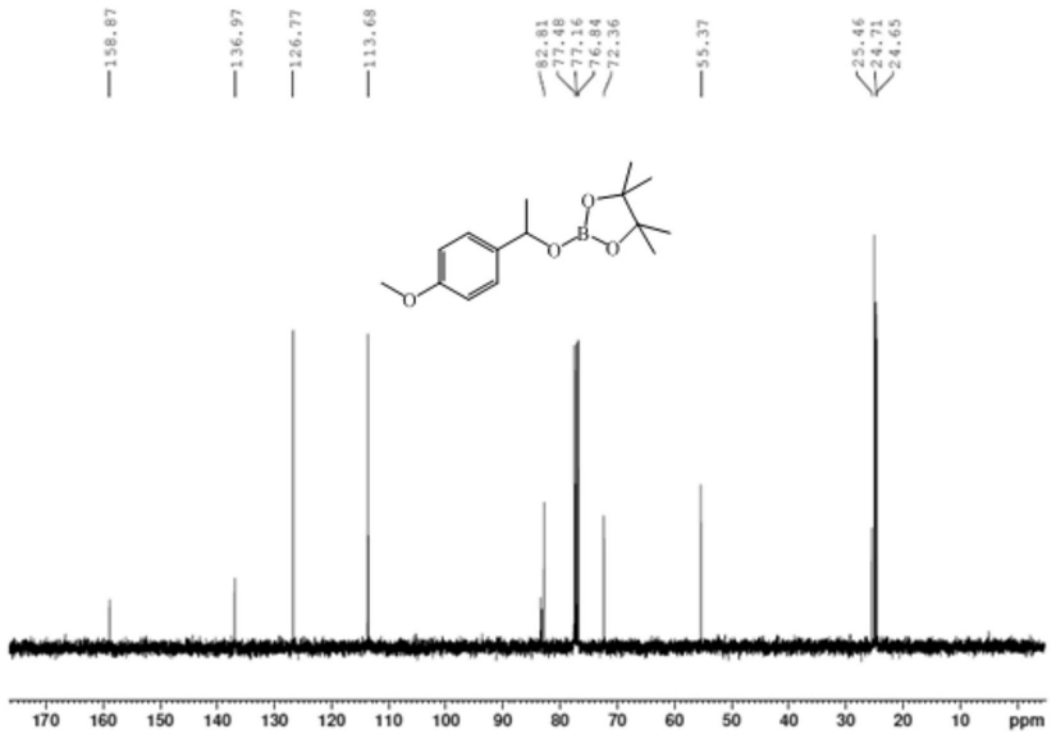


图14

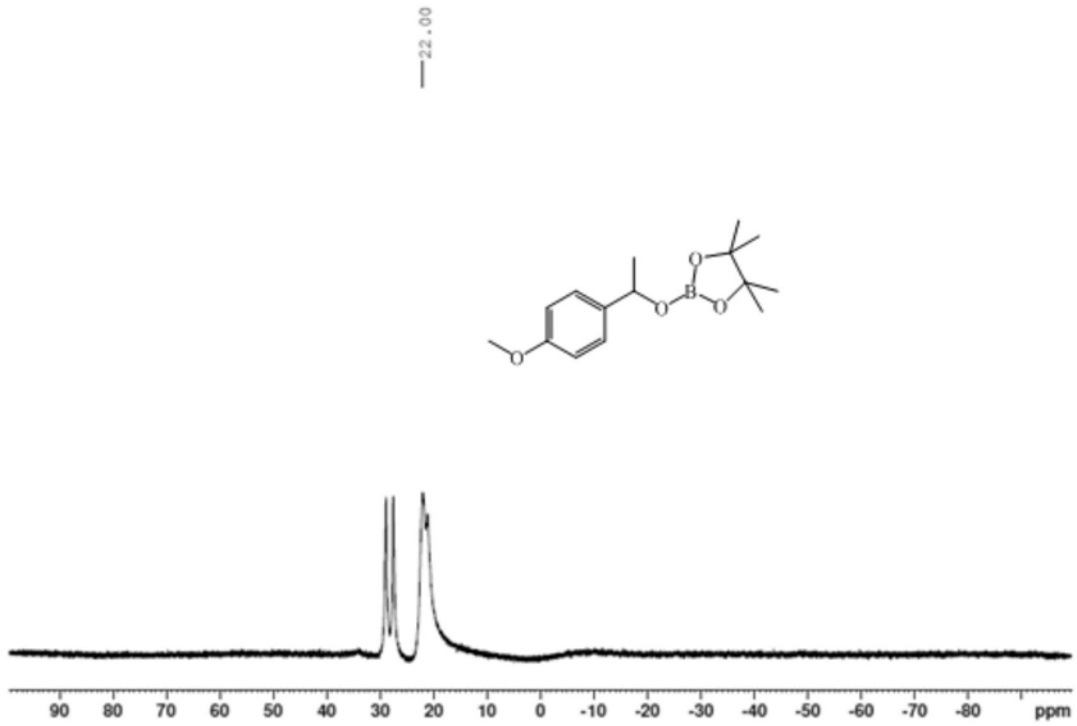


图15

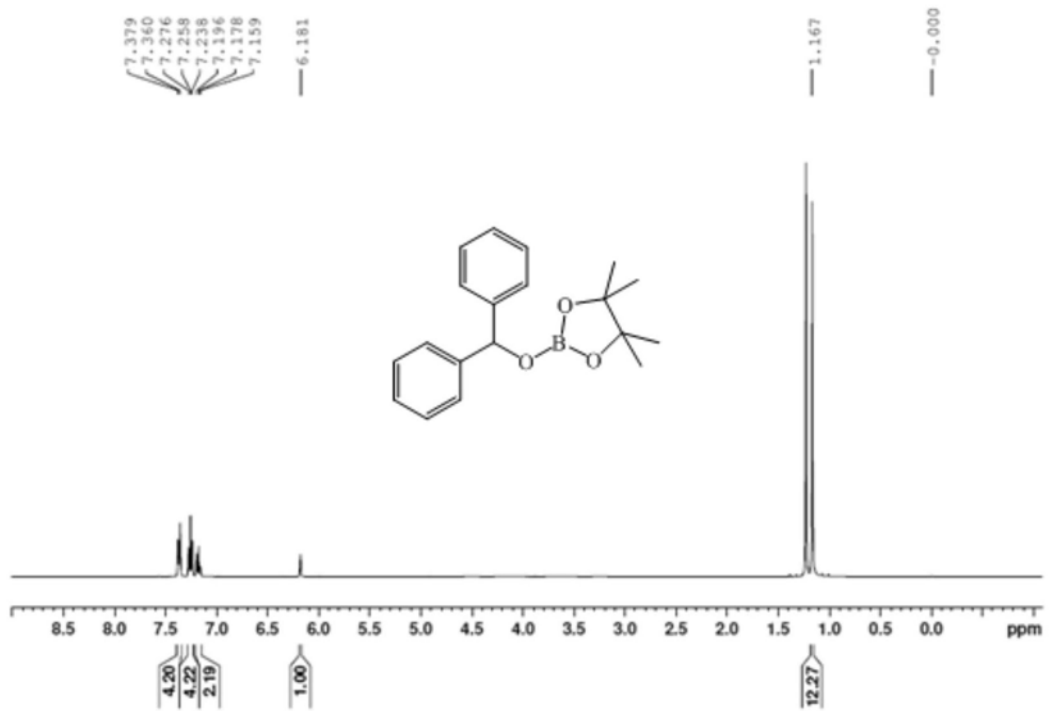


图16

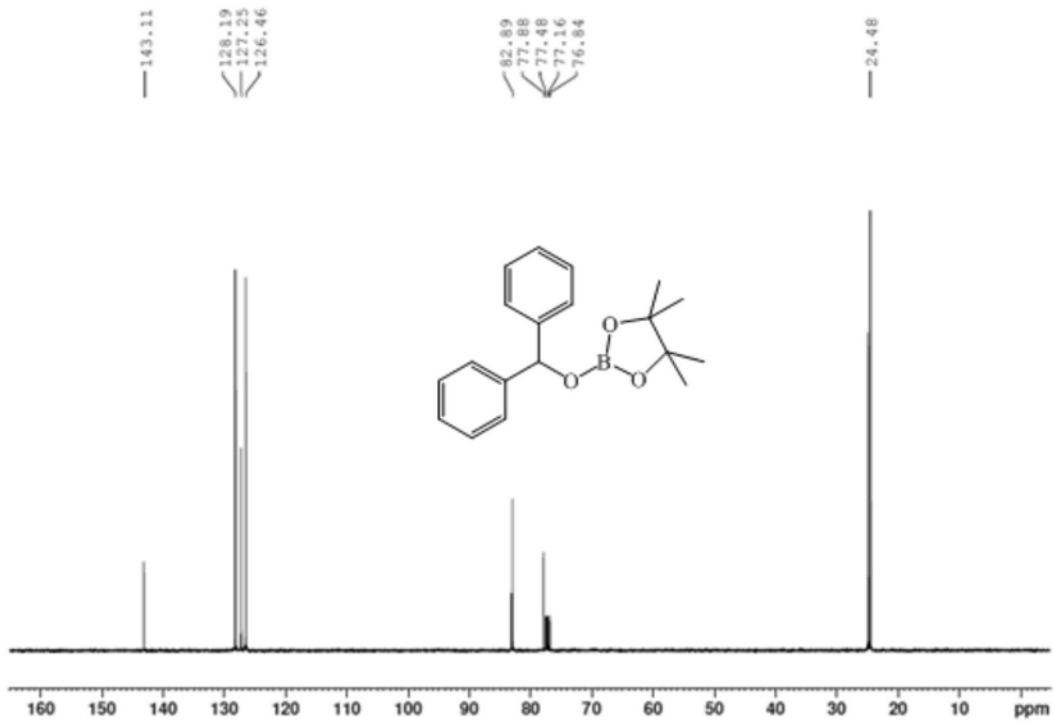


图17

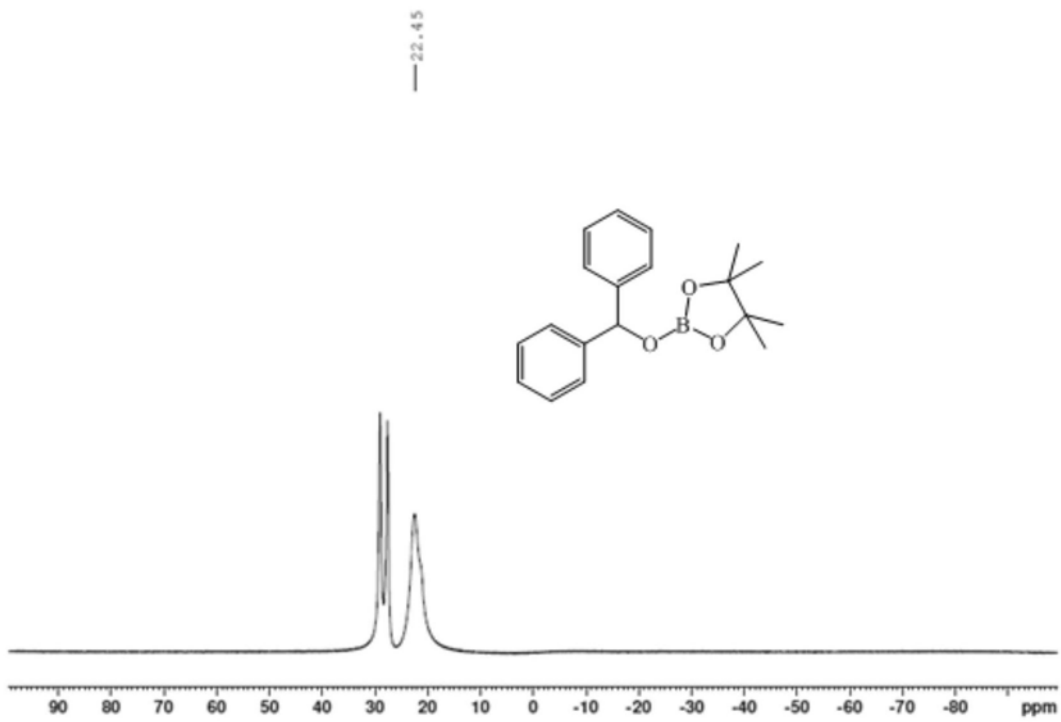


图18

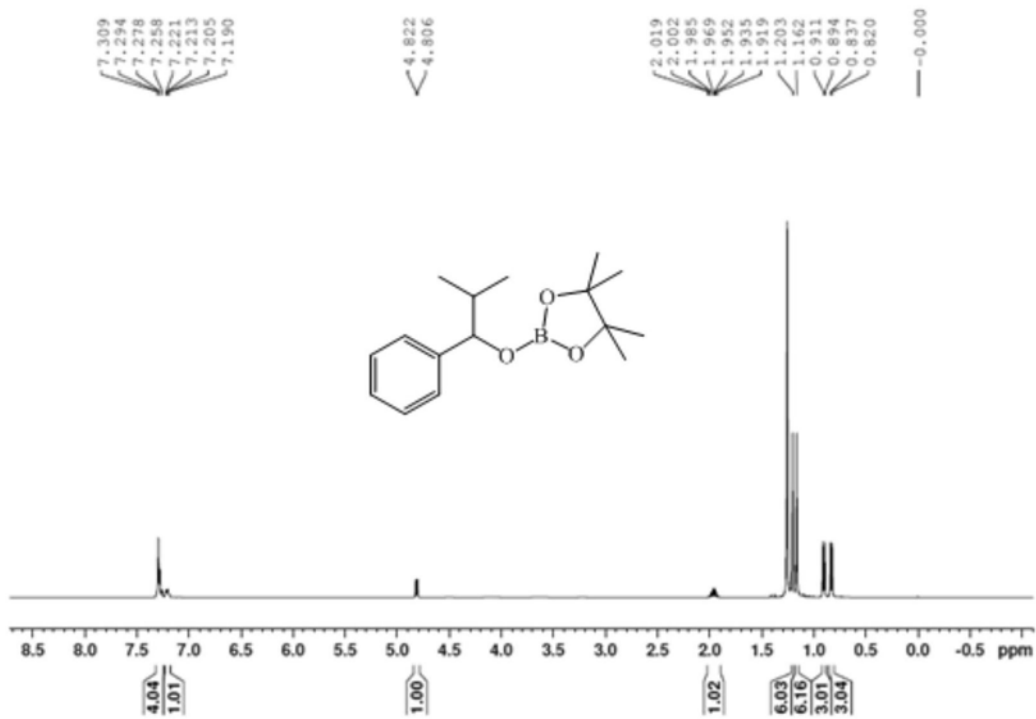


图19

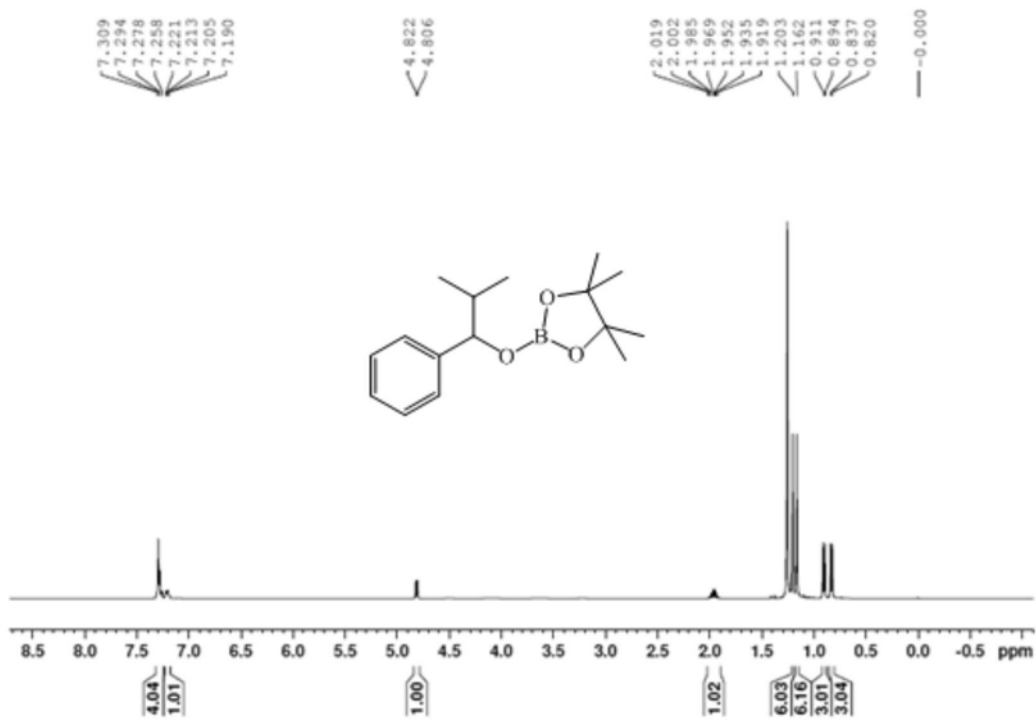


图20

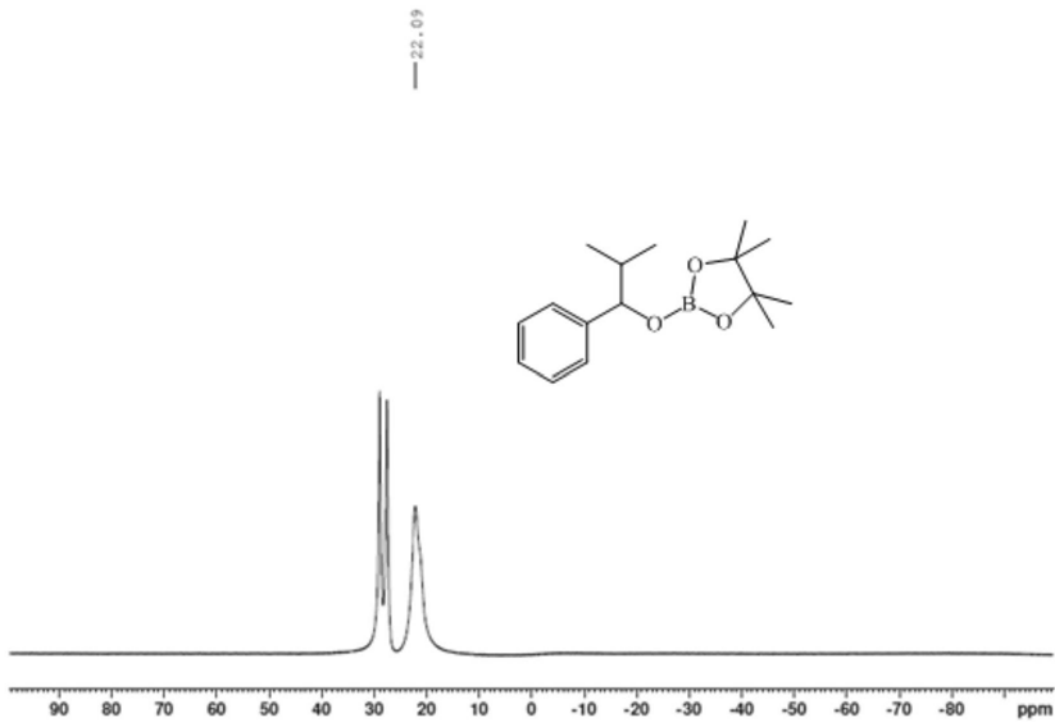


图21

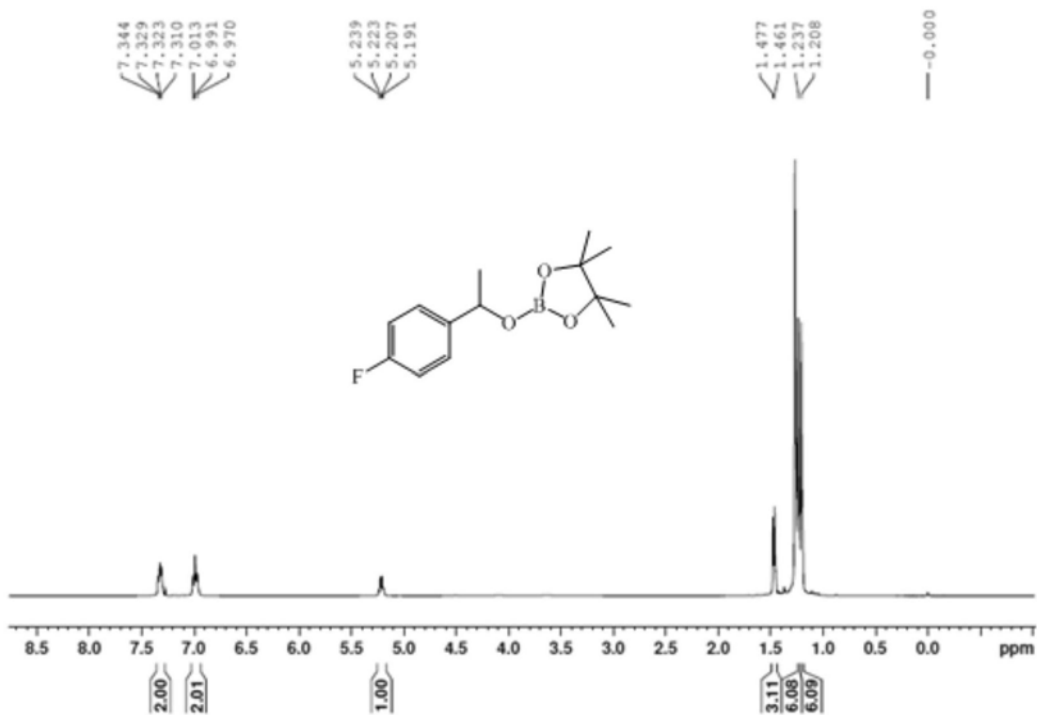


图22

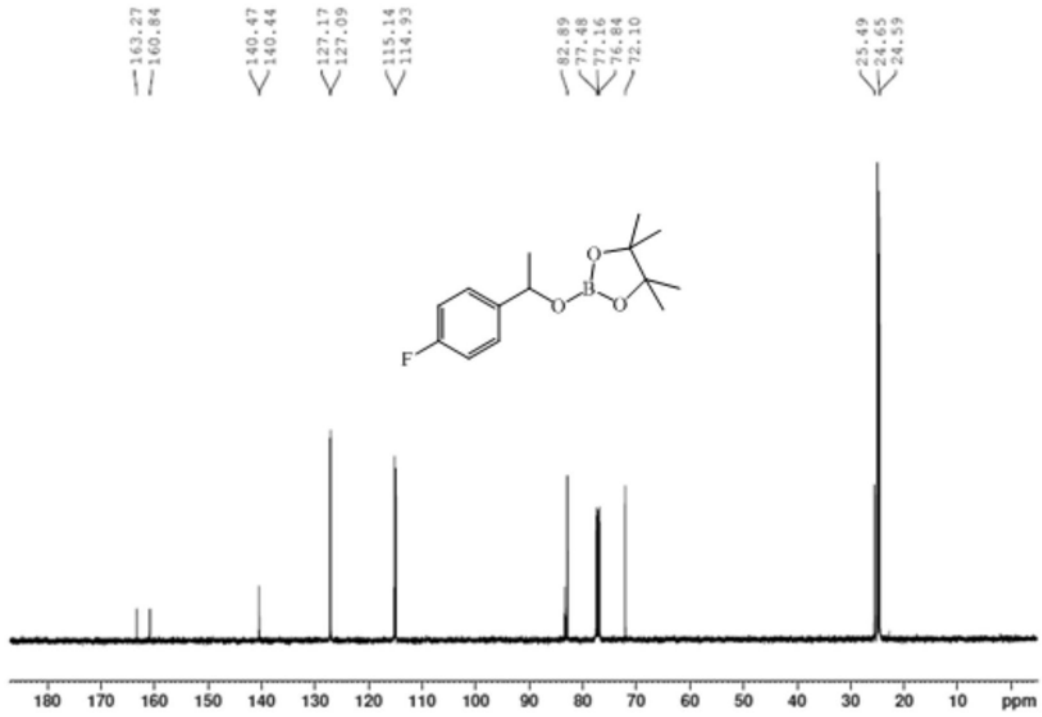


图23

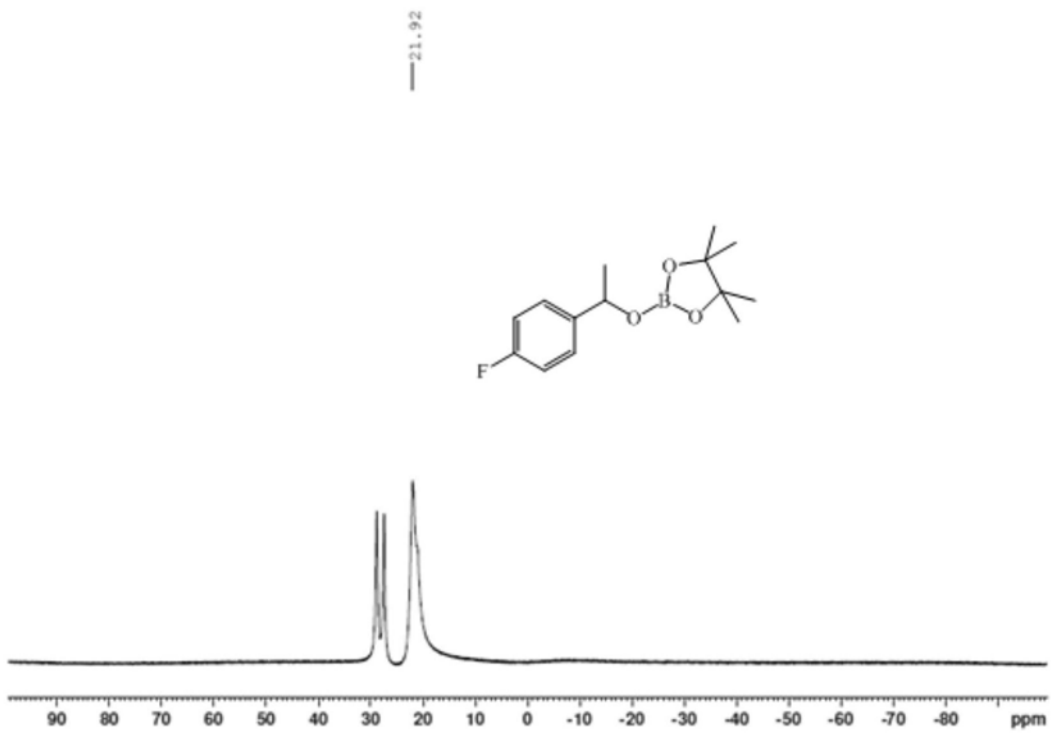


图24

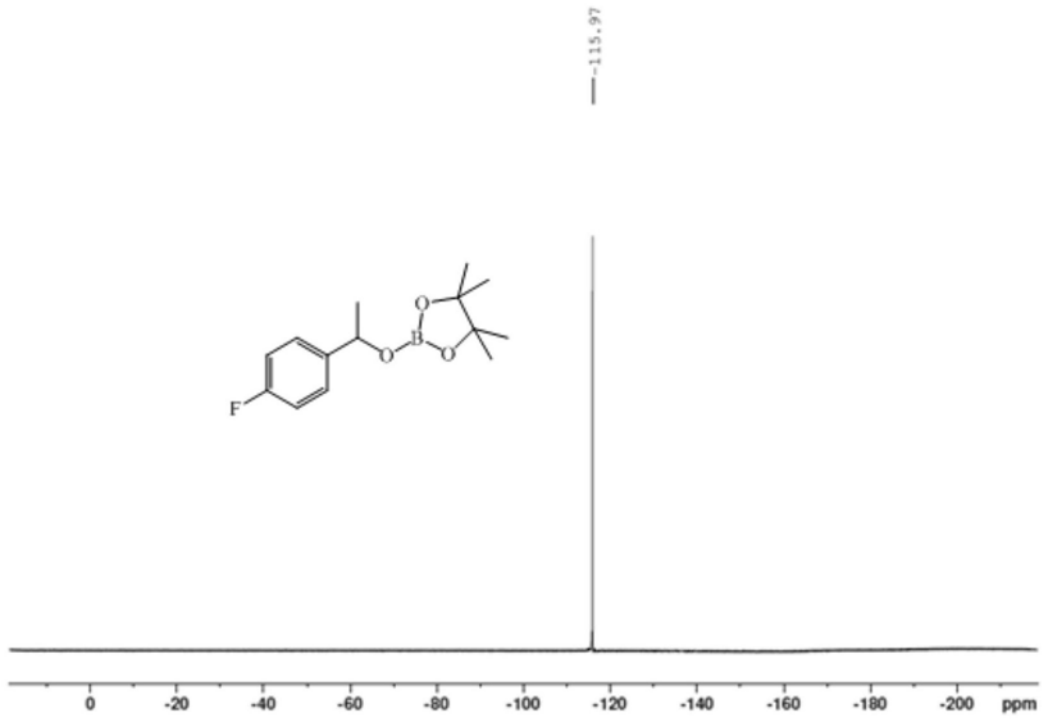


图25

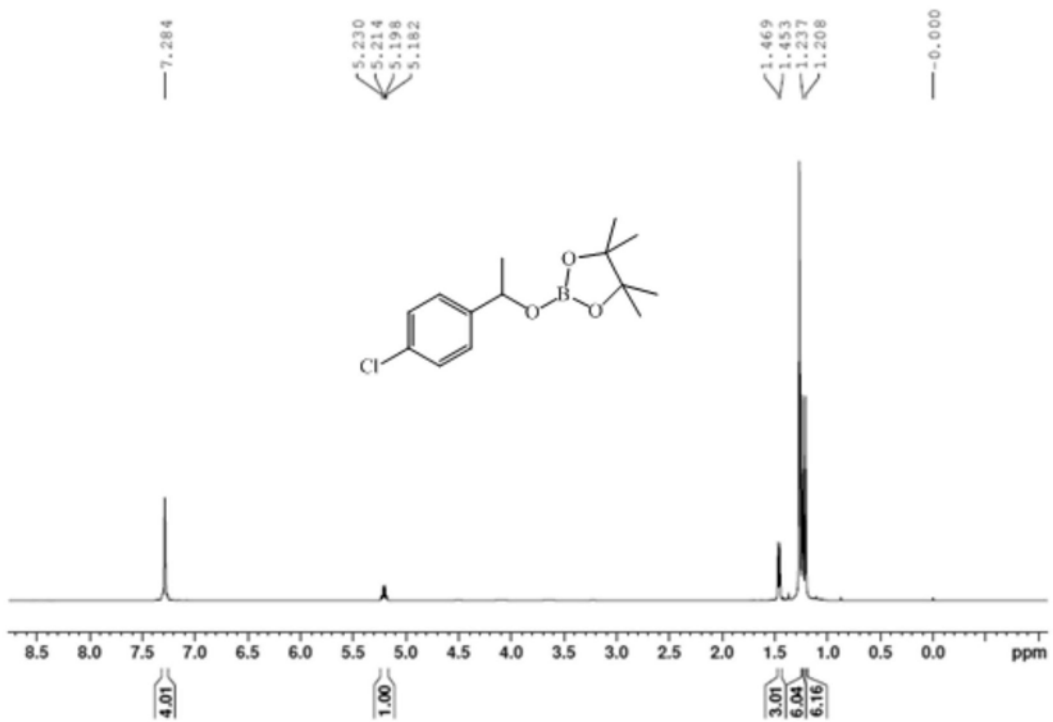


图26

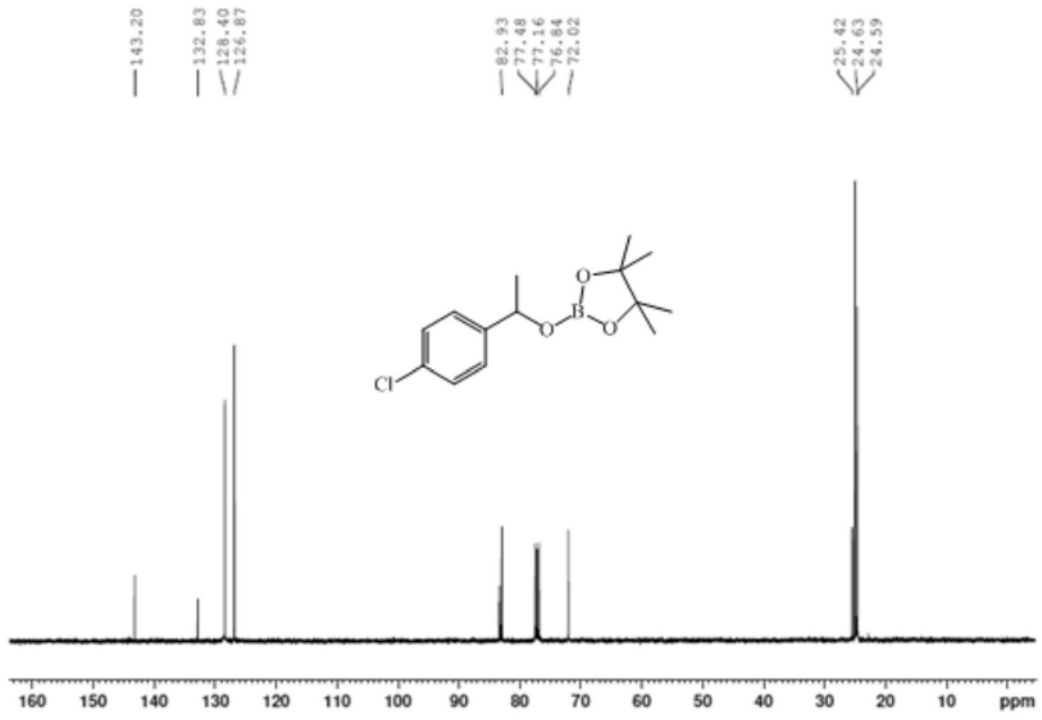


图27

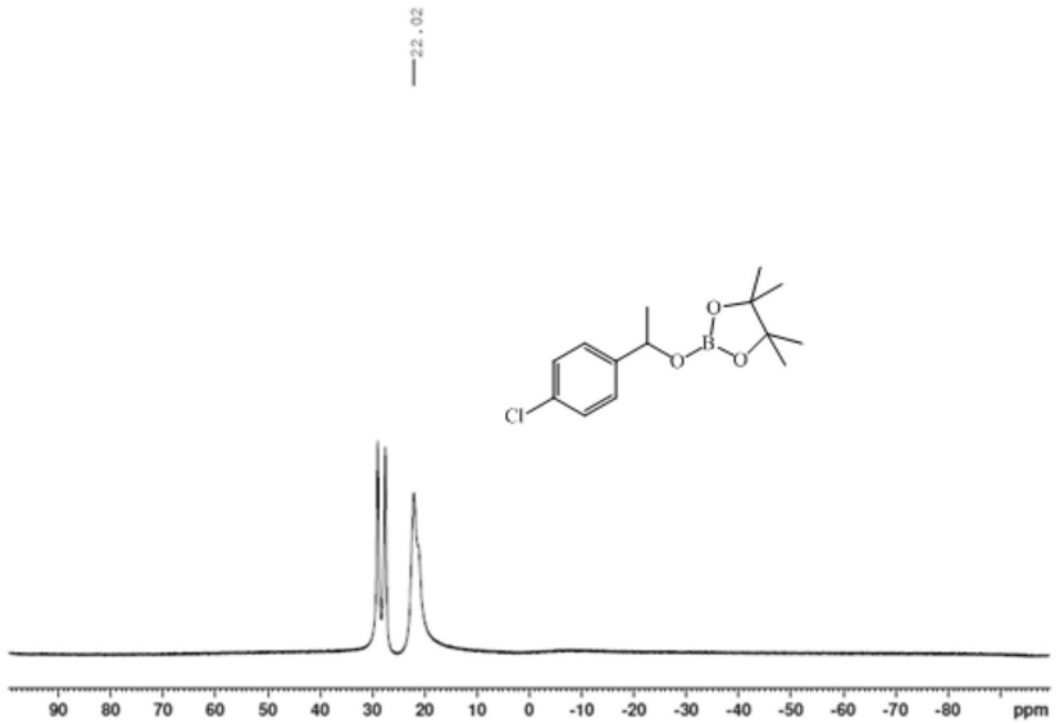


图28



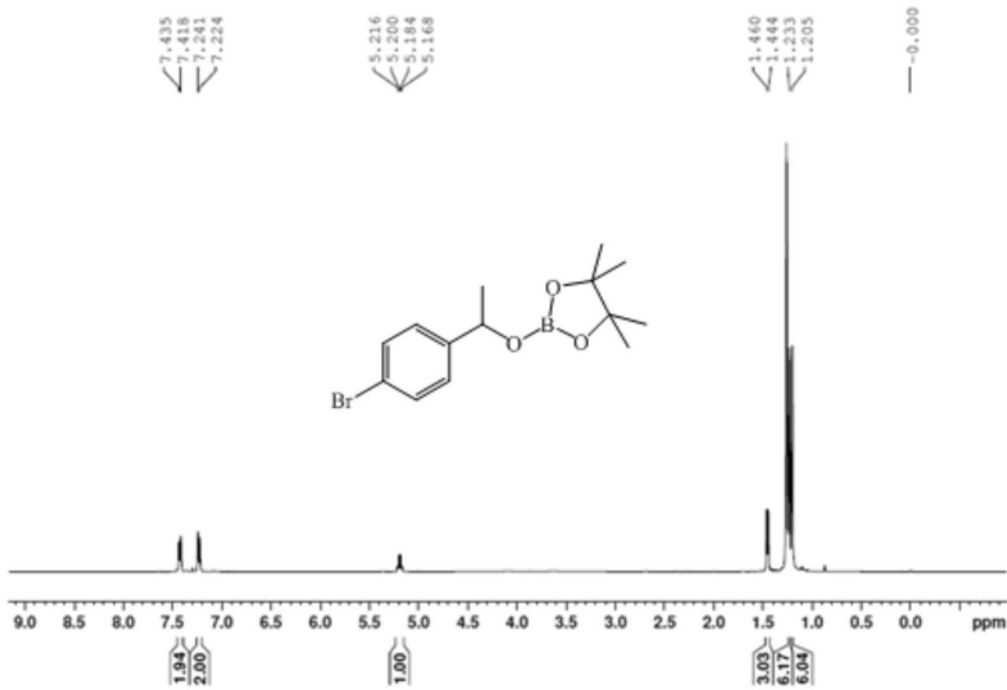


图29

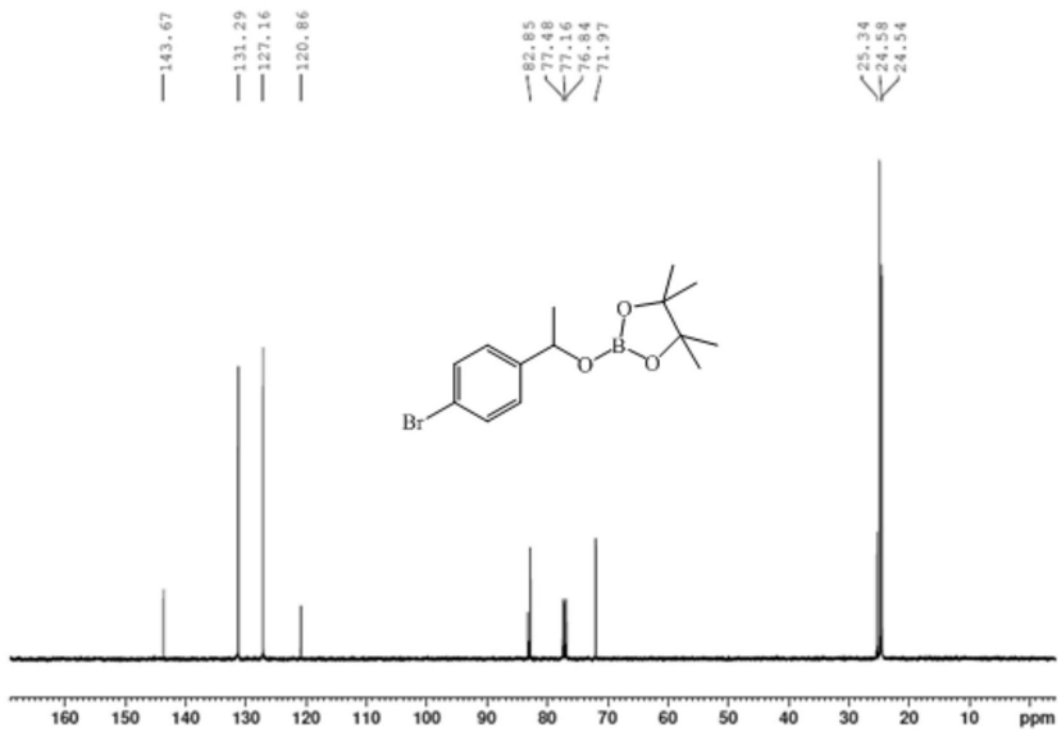


图30

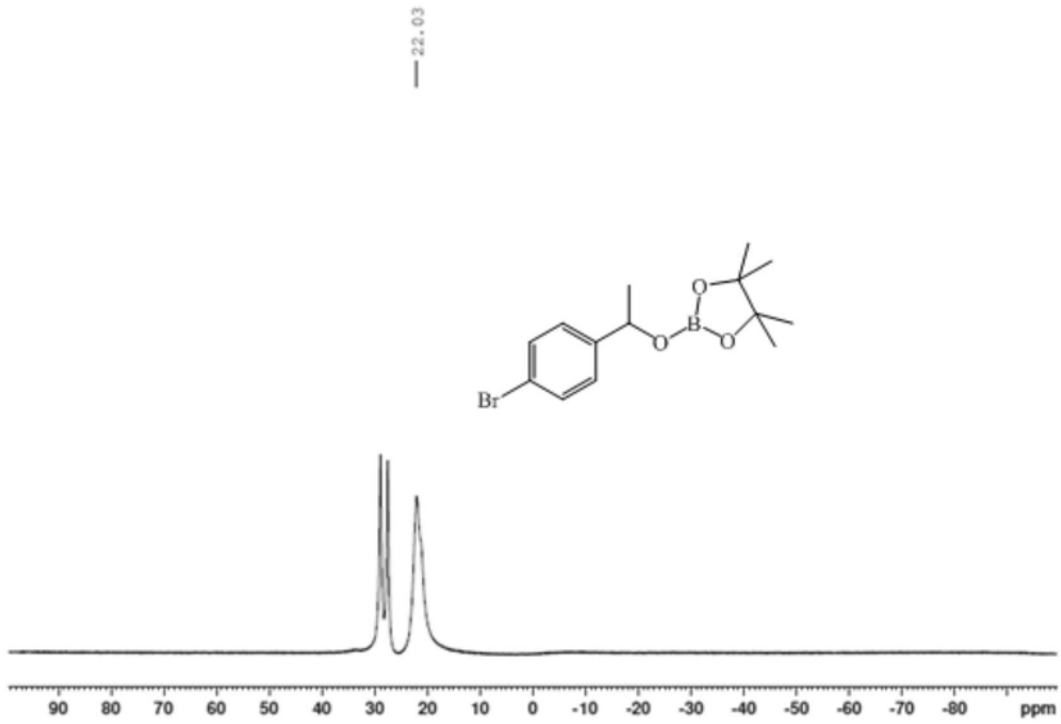


图31

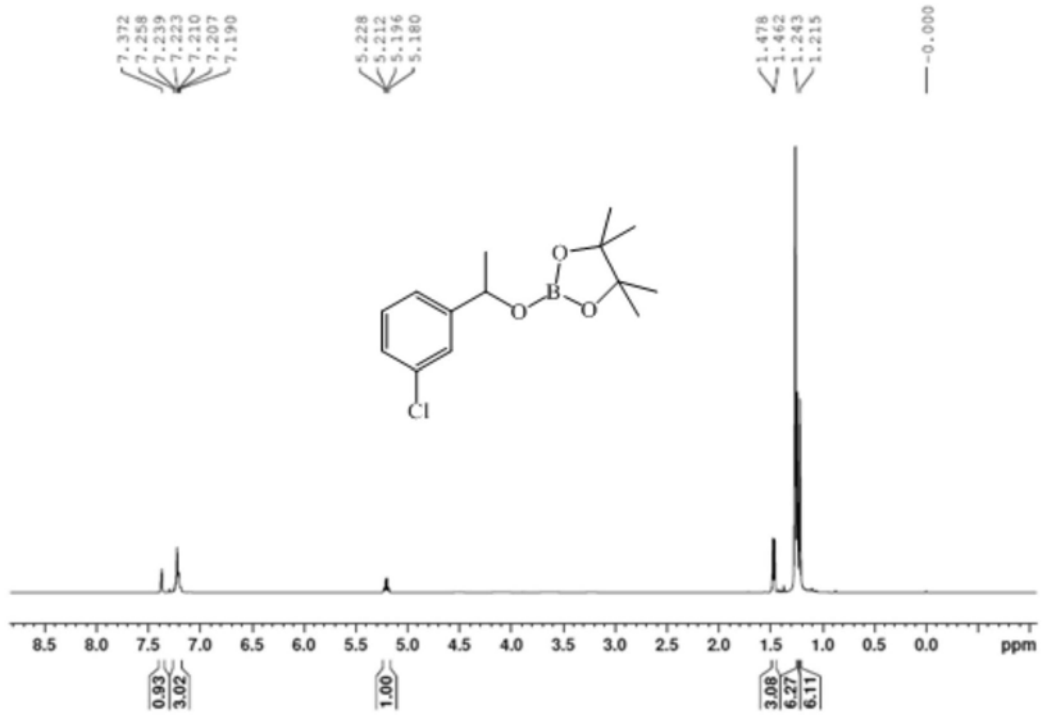


图32

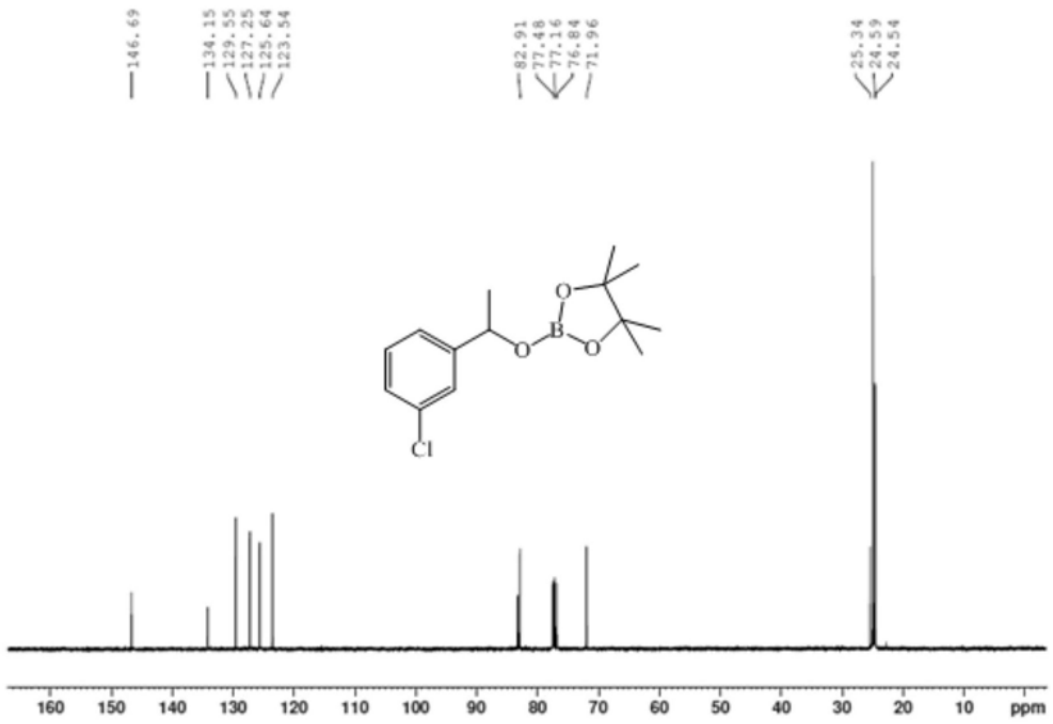


图33

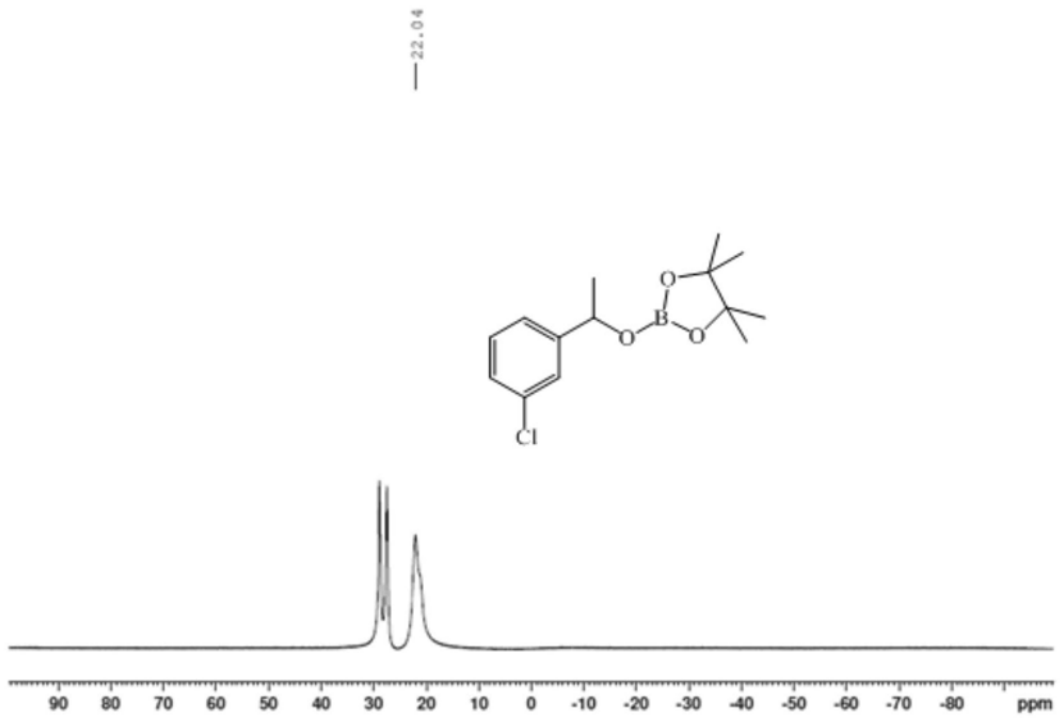


图34

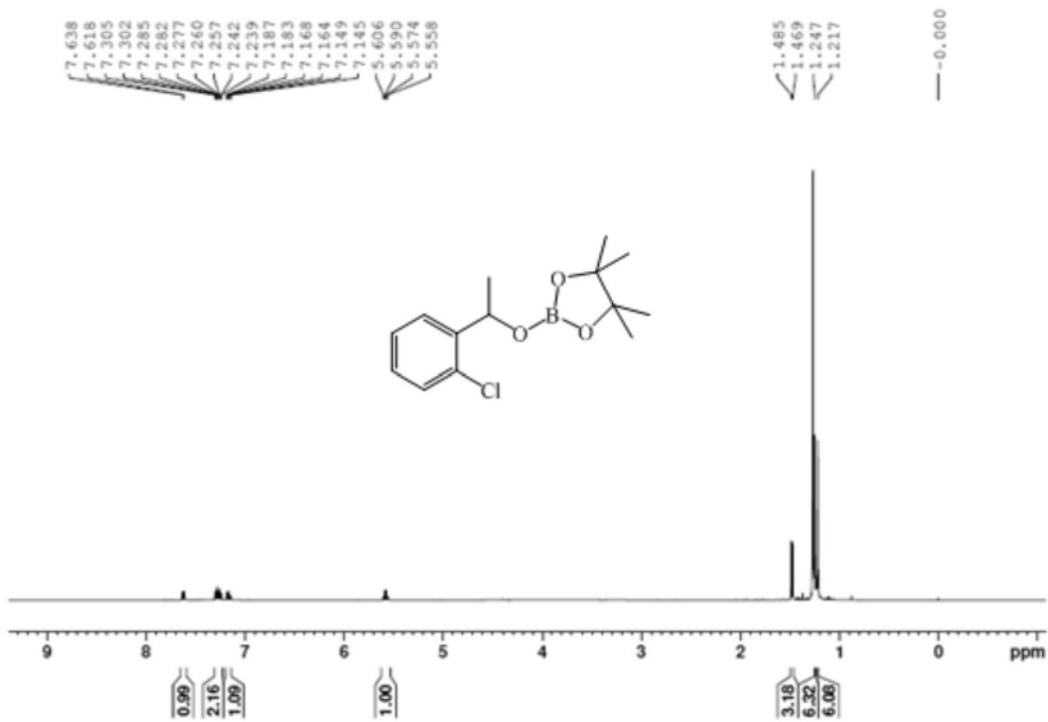


图35

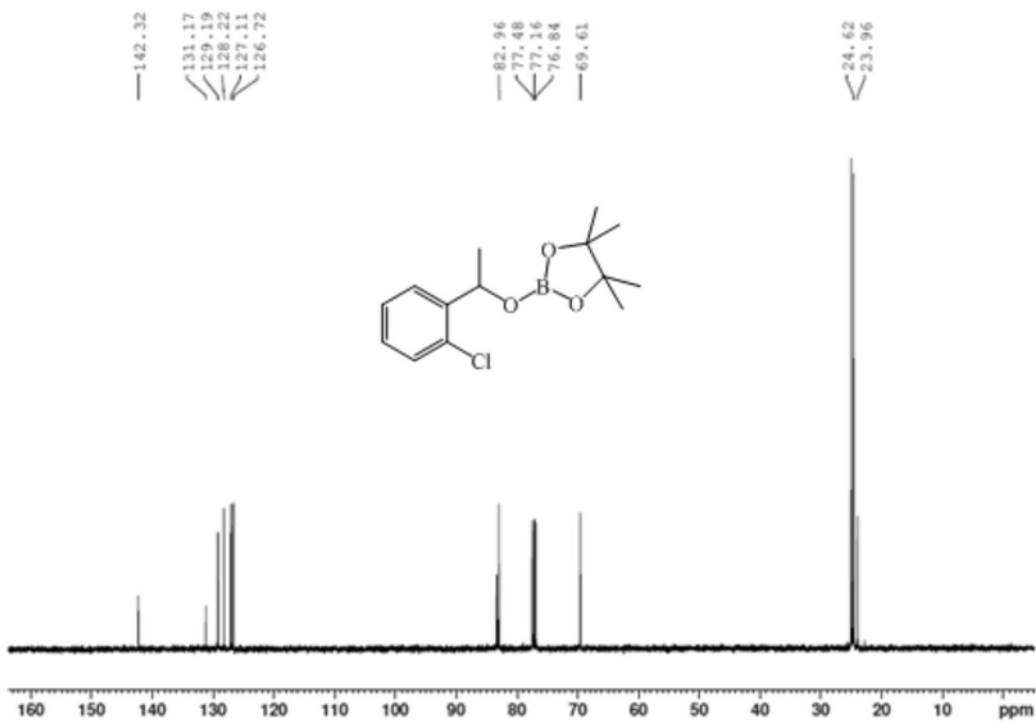


图36

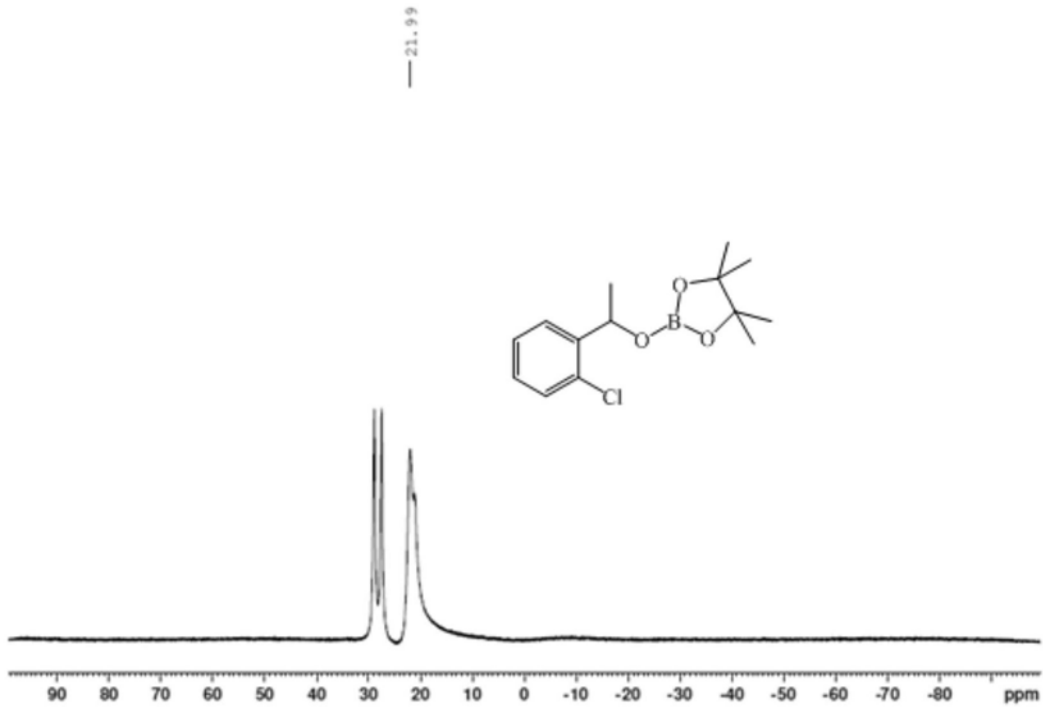


图37

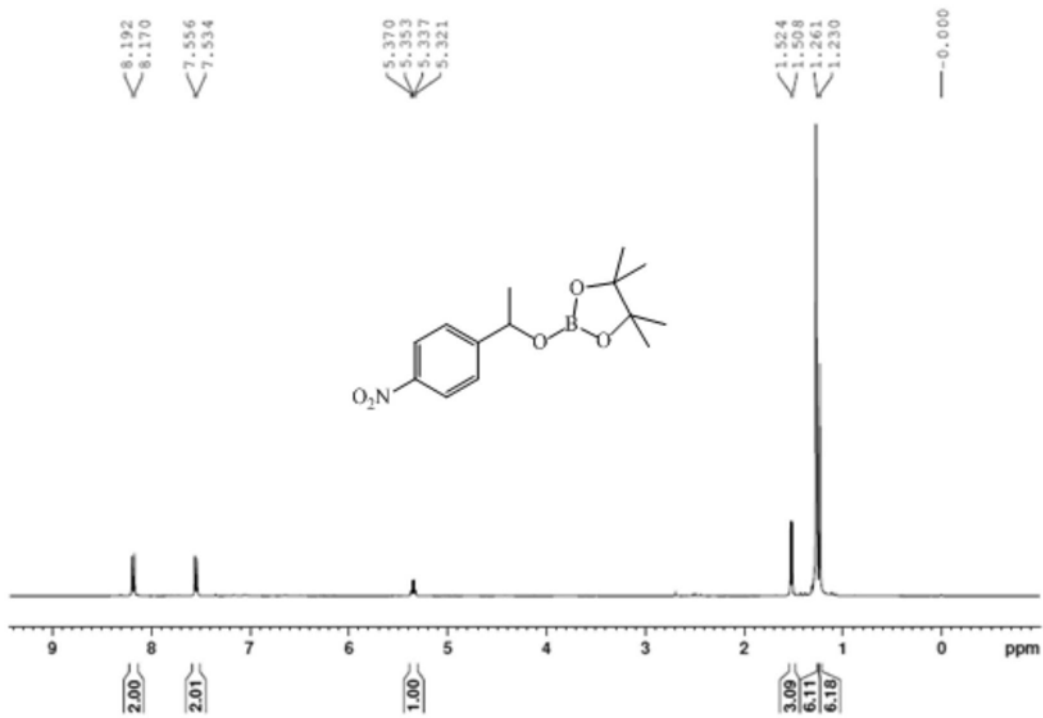


图38



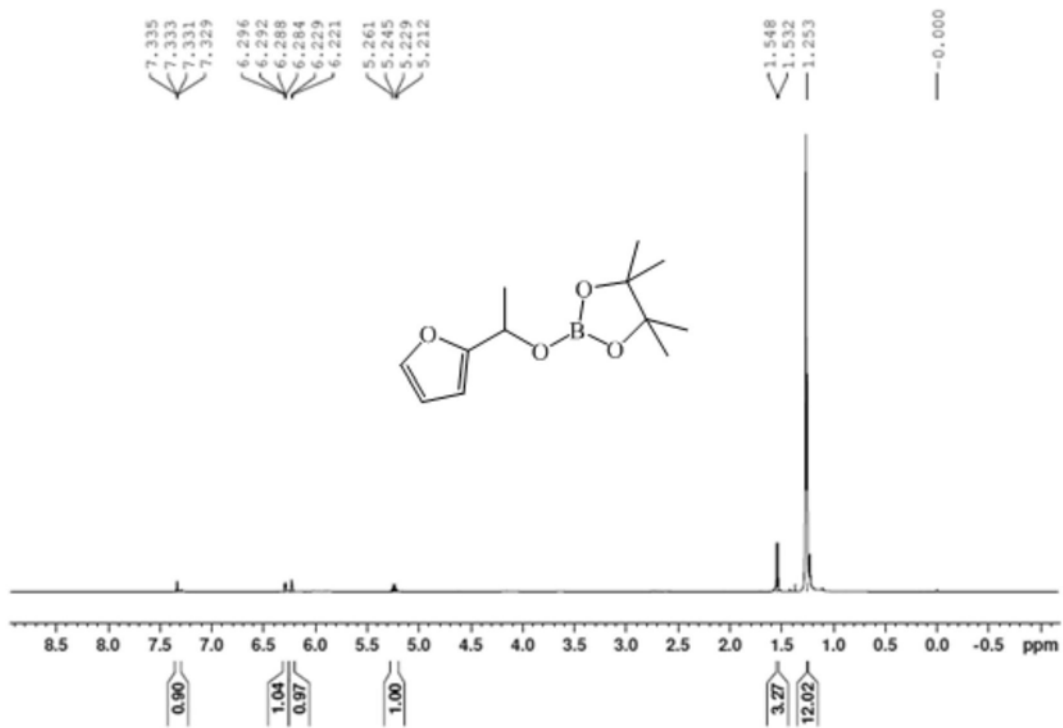


图41

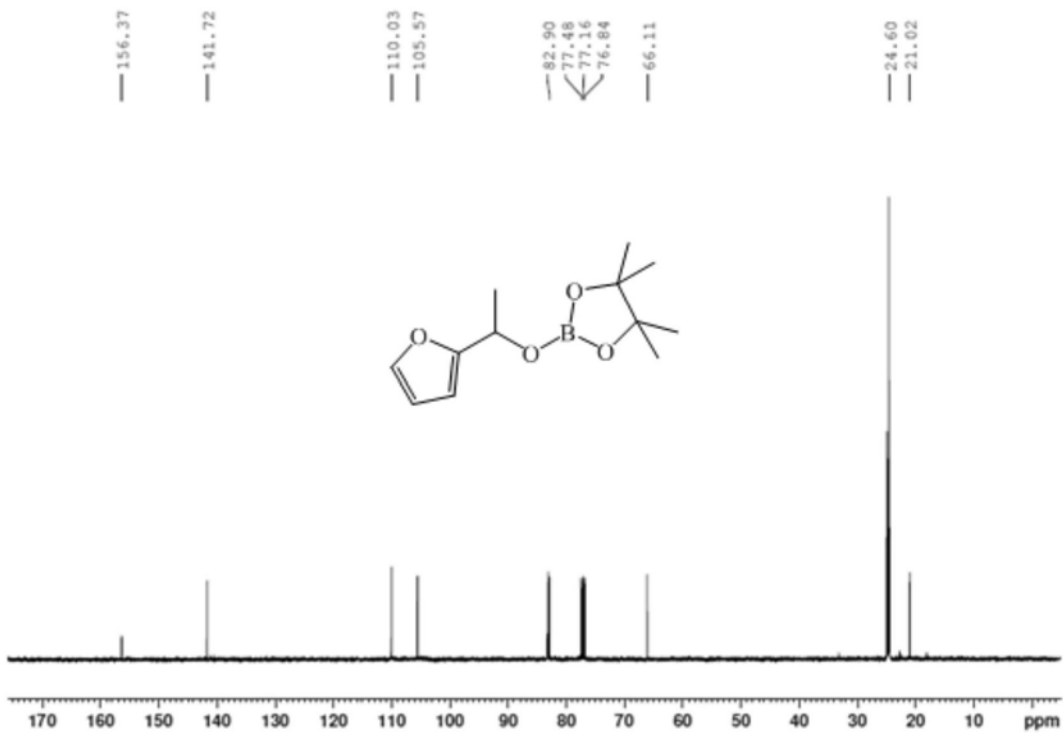


图42





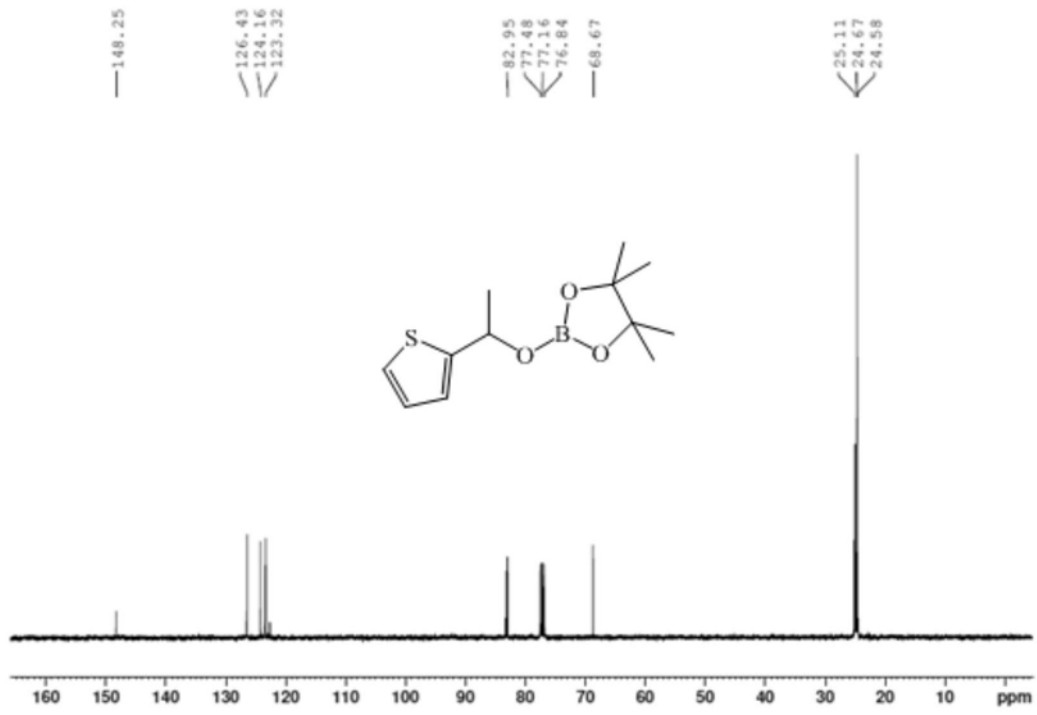


图45

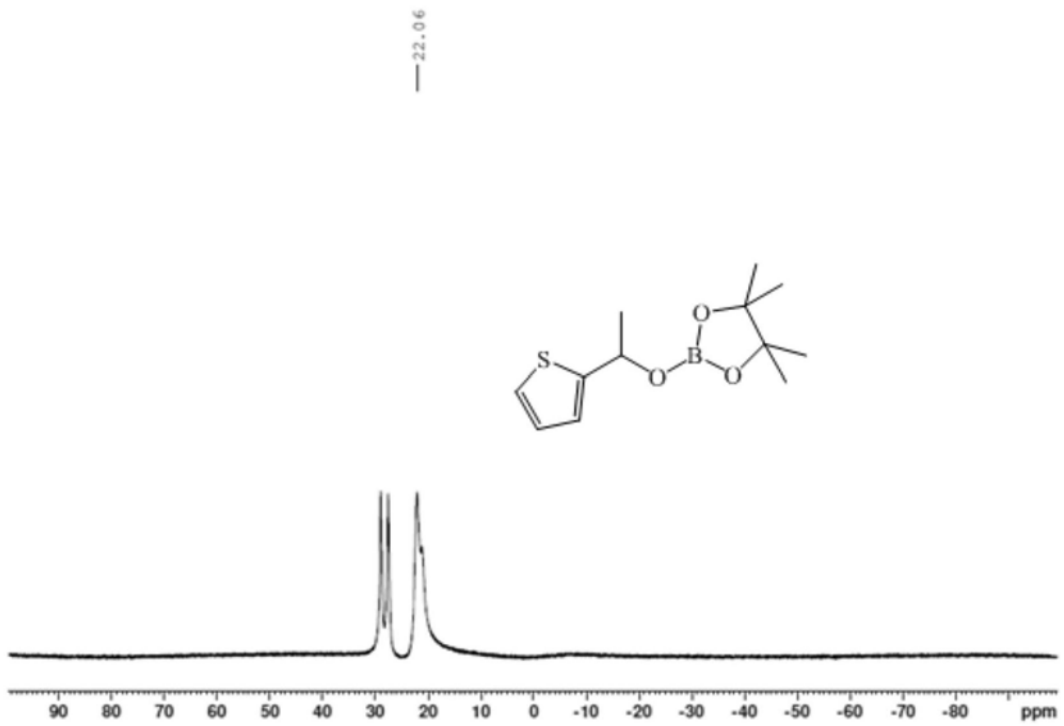


图46

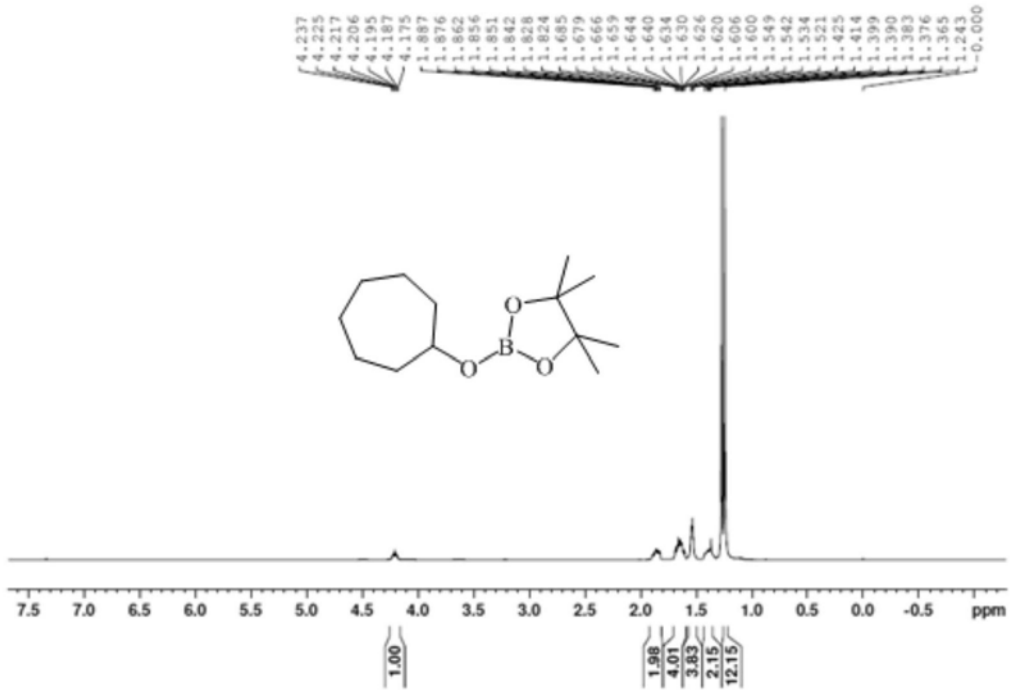


图47

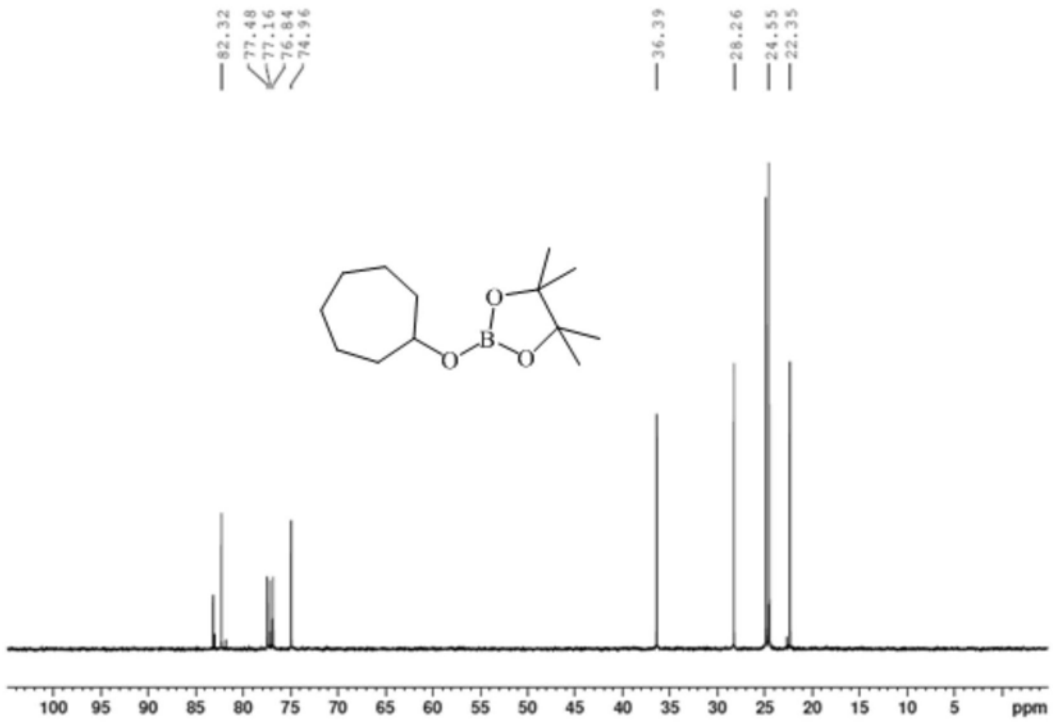


图48

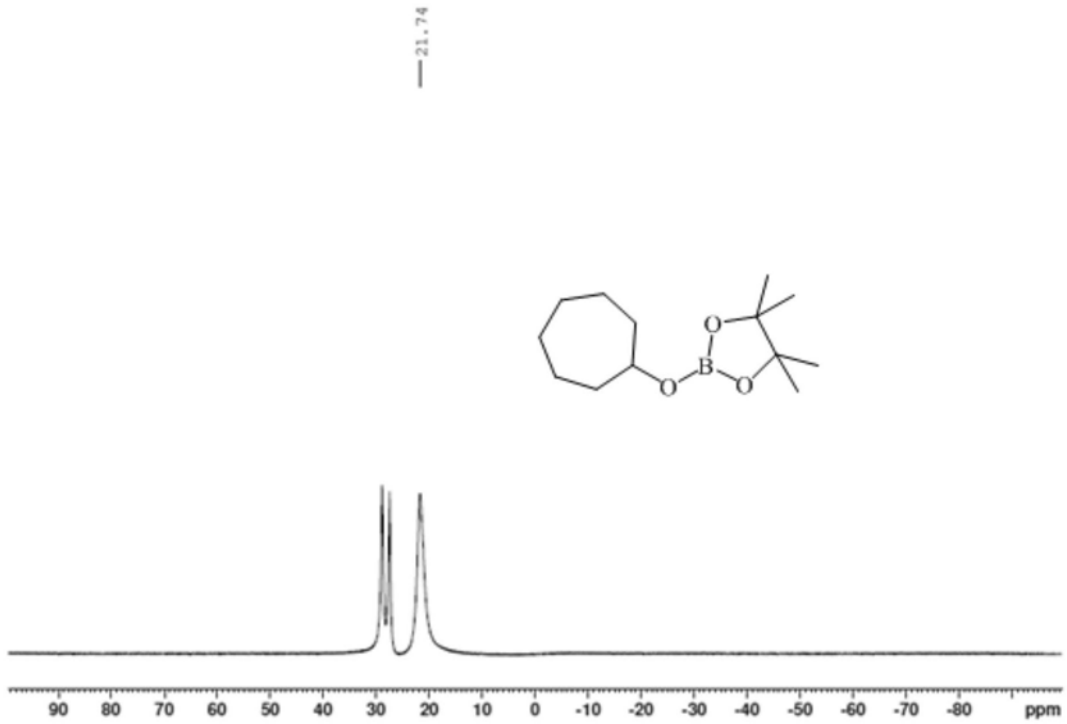


图49

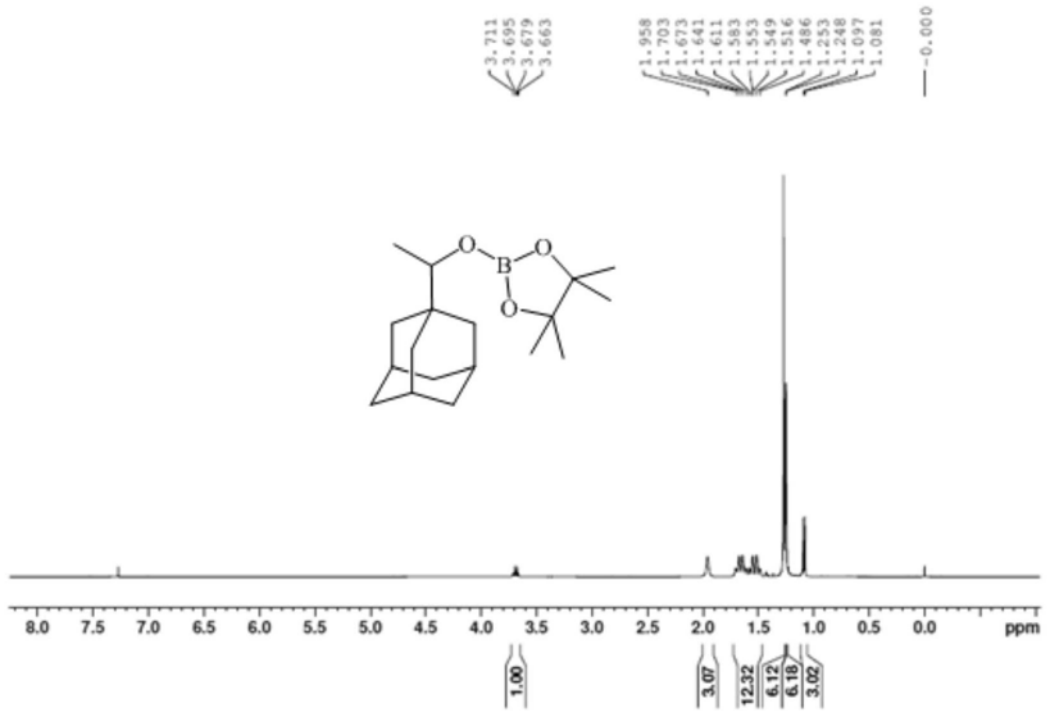


图50

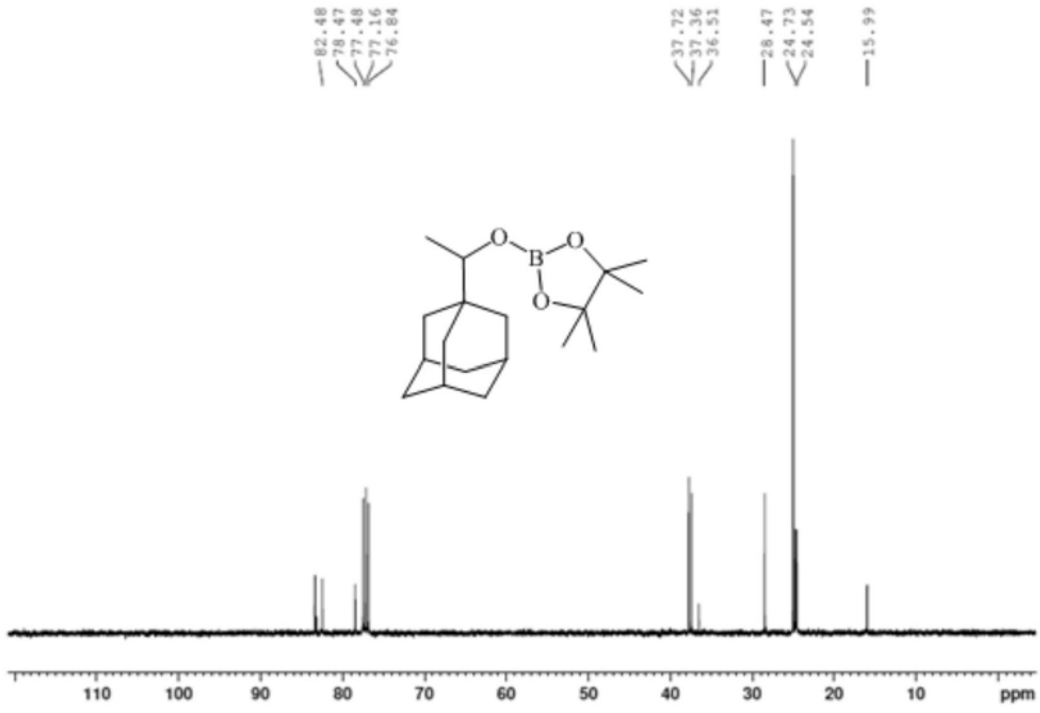


图51

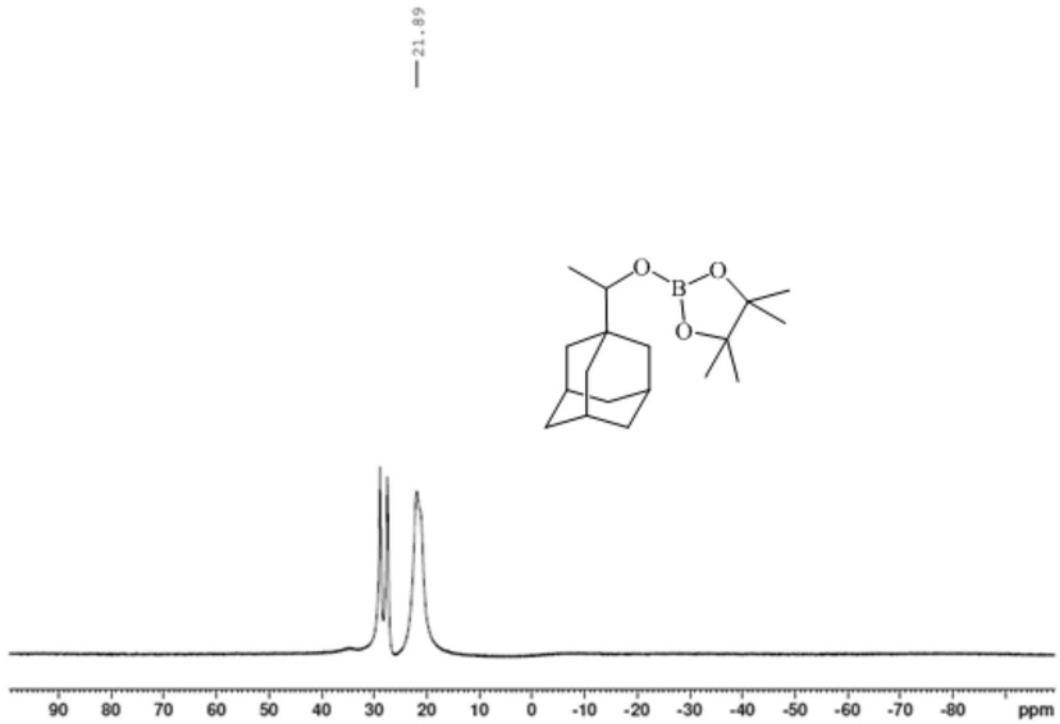


图52