

三溴化硼催化的反应类型及其机理的研究进展

袁嘉遥, 王丽丽

兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2025年12月11日; 录用日期: 2026年2月24日; 发布日期: 2026年3月6日

摘要

三溴化硼是一种常用的无机化合物, 作为催化剂被应用于聚合物化学, 天然产物合成和药物化学等领域, 涉及到了多样的有机化学反应类型, 本文主要综述了三溴化硼催化的C-H硼氢化反应、醚和胺及硫醇的裂解、溴代和环化等方面, 并对其中相关的催化反应机理简单论述。

关键词

三溴化硼, 裂解, 硼氢化, 溴代, 环化

Research Progress on Boron Tribromide-Catalyzed Reaction Types and Mechanisms

Jiayao Yuan, Lili Wang

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: December 11, 2025; accepted: February 24, 2026; published: March 6, 2026

Abstract

Boron tribromide is a commonly used inorganic compound. It is applied as a catalyst in different fields involving various types of organic chemical reactions, such as polymer chemistry, natural product synthesis, and medicinal chemistry. This article mainly reviews the C-H borohydride reaction, cracking of ether, amine and thiol, bromination, and cyclization catalyzed by boron tribromide, and briefly discusses the related catalytic reaction mechanisms.

Keywords

Boron Tribromide, Cracking, Brown Hydroboration, Bromination, Cyclization

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

三溴化硼。一种常用的无机化合物, 英文名为 Boron tribromide, 化学式为 BBr_3 , 外观为无色透明液体, 密度略高于水, 能溶于四氯化碳、二氧化硫、二硫化碳等有机试剂, 三溴化硼对水分高度敏感, 在空气中会分解并释放溴化氢。它必须储存在干燥的惰性气氛中。它与水和醇类等质子溶剂发生剧烈反应。三溴化硼是一种用途广泛的试剂, 多用于聚合物化学, 天然产物合成和药物化学等领域。

2. 三溴化硼常见反应类型

2.1. C-H 硼氢化反应

在过去的几十年里, 过渡金属催化的芳香族 C-H 硼酰化反应将 C-H 键转化为 C-B 键, 发展迅速, 为芳香族有机硼化合物的合成提供了一条直接的途径。尽管过渡金属催化在 C-H 硼氢化反应中非常有效, 但无过渡金属的 C-H 硼氢化反应在可持续化学方面引起了相当大的关注[1]。

分子内含有硼氮配位键的氮杂- π 共轭框架因其有趣的光物理和电子性质而引起了人们的广泛关注, 其电子亲和力高于传统的电子传输材料, 这表明它们具有作为 n 型半导体材料的潜力[2]。这种配位化合物是通过溴取代的 n-杂芳族化合物与正丁基锂的锂化, 然后与卤代硼烷衍生物发生取代反应而合成的, 有机锂试剂由于其高度亲核性和碱性特性可能会导致发生不希望的副反应, 限制结构修饰的范围。2010 年, Ishida 等人[3]发现 2-苯基吡啶衍生物与 BBr_3 的亲电芳香硼酰化反应是合成吡啶硼烷配合物的简便方法(图 1)。2-苯基吡啶 **1** 在室温下用 3 当量的 BBr_3 和 1 当量的 N,N-二异丙基乙胺($\text{Et}_2\text{N}(\text{i-Pr})$)混合, 以 89% 的收率获得吡啶-二溴硼烷络合物 **2**, 并且在后续以相同的条件高产率合成出了不同的芳基-二溴硼烷络合物。

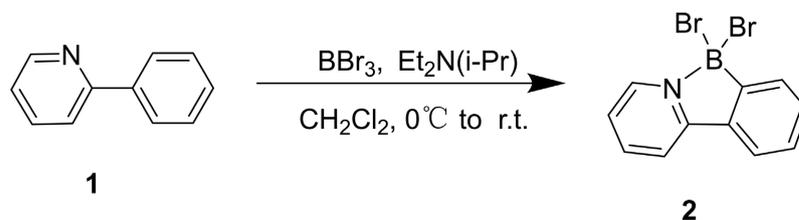
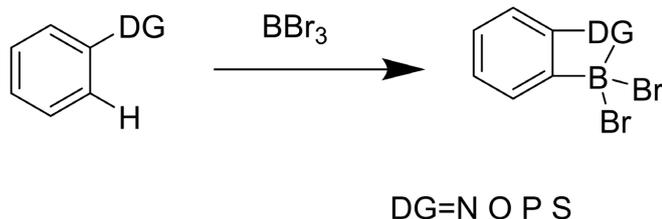
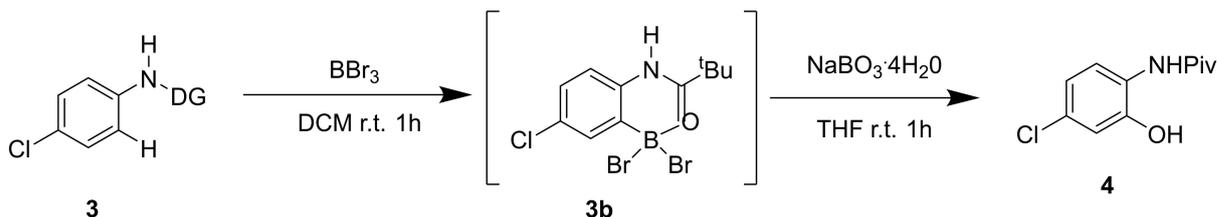


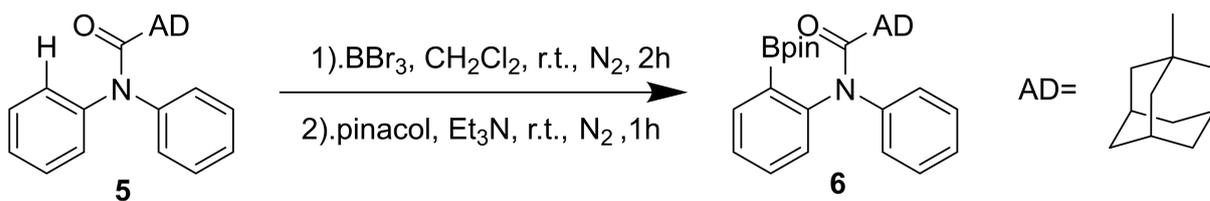
Figure 1. Synthesis of pyridine-dibromoborane complex 2

图 1. 吡啶-二溴硼烷络合物 2 的合成

此后, Lv 小组成员[4]于 2020 年报道了一种在无金属条件下使用 BBr_3 作为试剂和催化剂对(杂)芳烃进行温和定向 C-H 硼酰化的一般策略(图 2), 其中导向基团(DG)是指可通过与试剂相互作用来促进反应有选择性地发生的取代基。选用 BBr_3 催化 N-新戊酰酰胺 **3** 进行硼酰化, 在二氯甲烷中在室温下使用 1.0 当量的化合物 **3** 和 1.1 当量的 BBr_3 反应, 使得反应物完全转化并形成中间产物硼络合物 **3b**(图 3)。然后, 在 THF 和 H_2O (1:1)共溶剂中处理 3.0 当量的 NaBO_3 导致原位形成羟基化产物, 并以 92% 的收率分离出产物 **4**。

Figure 2. BBr₃ catalyzed C-H Borylation Strategy图 2. BBr₃ 催化 C-H 硼氢化策略Figure 3. BBr₃ catalyzed hydroboration of compound 3图 3. BBr₃ 催化化合物 3 的硼氢化

2019年, Lv及其同事[5]报道了仅使用 BBr₃ 对吡啶和苯胺进行新戊酰基导向的邻位硼化反应, 受上述成果启发, 2020年 Wu小组[6]在这个系统中研发一种新的、更具生物活性的导向基团, 研究发现, 一种通过 BBr₃ 和金刚烷-羰基助剂对二苯胺进行 C-H 硼酰化的方法(图 4)。该反应表现出位点排他性和良好的官能团耐受性, 在后续的研究中, 实验研究用于硼化的不同类型的酰基, 在选出最优的导向基团后对其进行条件优化, 在室温和 N₂ 气氛下, 在干燥的 CH₂Cl₂ 中, 化合物加入 2.2 当量的 BBr₃, 产率达到了 80%。

Figure 4. BBr₃ catalyzed hydroboration of compound 5图 4. BBr₃ 催化化合物 5 的硼氢化

基于 Wu 小组的研究成果, Lv 等人[7]研发了一种 BBr₃ 介导的硫代苯甲酰胺的 S-导向邻位 C-H 硼酰化反应, 使用 BBr₃ 作为硼酰化试剂与 N, N-二甲基硫代苯甲酰胺进行无金属 C-H 硼酰化反应, 在 120°C 的 N₂ 氛围下, 将化合物 7 和 2.0 当量的 BBr₃ 在二氯乙烷(DCE)中混合, 并在加入频哪醇和三乙胺(Et₃N)后再混后, 以 92%的产率分离出硼酰化产物 8(图 5)。

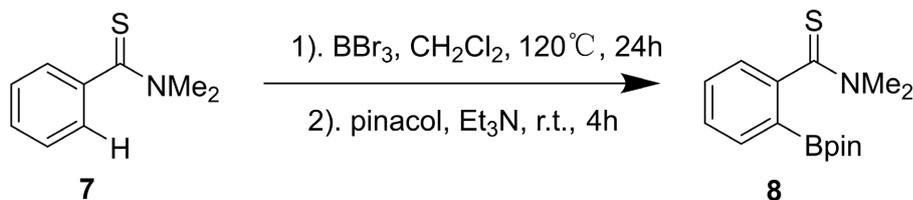


Figure 5. Hydroboration of compound 7

图 5. 化合物 7 的硼氢化

综上所述, BBr_3 介导的 C-H 硼氢化反应是合成特定类型(富电子)芳香硼酸的一种有效方法。它利用了 BBr_3 较强的亲电性, 通过经典的电芳香取代机理进行。 BBr_3 在催化 C-H 硼氢化反应中具有可直接硼化简单芳烃; 具有高区域选择性, 对于富电子芳烃, 可以高选择性地得到特定异构体; 具有原子经济性, 相对于先金属化(如锂化、镁化)再硼化的两步法, 此方法更直接[8] [9]。但是, BBr_3 仍具有底物范围窄, 很难作用于中性或缺电子芳烃, 官能团耐受性差, 在反应前需考虑是否进行官能团保护, 在反应过程中需要苛刻的无水无氧环境等缺点。

2.2. 裂解

2.2.1. 醚的裂解

三溴化硼作为最常用于脱甲基的试剂, 其原理在于 BBr_3 可用于裂解醚类中的 C-O 键, 得到烷基溴和烷氧基硼烷, 然后水解成相应的醇[10]。

Gan 等人[11]使用 BBr_3 催化裂解反应物 **8**, 并分别探究了温度, 溶剂等因素对裂解反应的影响, 经过条件筛选, 在 0°C 的条件下, 以 CH_2Cl_2 为溶剂, 将 3 当量的 BBr_3 加入到 1 当量的化合物 **8** 中, 完全反应, 以 95% 的产率生成了产物 **9** (图 6)。

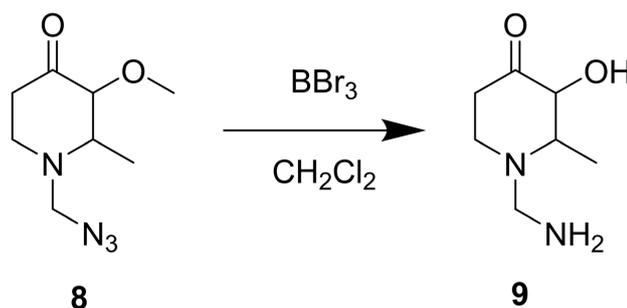


Figure 6. Demethylation of compound **8**
图 6. 化合物 **8** 的脱甲基

Vo 等人[12]在进行 Viniferifuran、白藜芦醇-白皮杉醇交联物、Anigopressin A 及其类似物的全合成时对醚的裂解条件进行了探究, 分别使用 BBr_3 和 BCl_3 对反应物进行去甲基化条件的探究, 在相同的底物与条件下, 分别使用 BBr_3 和 BCl_3 进行去甲基化, 产率各有不同(图 7), 具体结果如下, 产物 **11** 只能在 BCl_3 的催化下去甲基化生成产物 **12**, 在 BBr_3 的条件下反应产率几乎为 0, 在化合物 **13** 反应生成 **14** 的反应中, BBr_3 以 62% 的产率生成了化合物 **14**, 而 BCl_3 以 50% 的产率生成了化合物 **14**。在不同条件下, BBr_3 与 BCl_3 去甲基化产率各有高低, BBr_3 相较于 BCl_3 具有更强的路易斯酸性与亲电性, 溴离子相较于氯离子时更优的亲核试剂与更强的离去基, 因此在化合物 **13** 在 BBr_3 的催化下脱甲基产率更高, 导致化合物 **11** 无法使用 BBr_3 脱除甲基的原因可能是因为 BBr_3 选择性较差, 生成了其他产物, 而 BCl_3 的反应选择性更好, 反应条件更加温和, 副产物生成概率低[13] [14]。因此在选择这两种催化剂时, 需要根据实际情况考虑。

2.2.2. 对胺和硫醇的裂解

在温和的条件下, BBr_3 可以裂解 C-N 键和 C-S 键。Eddy 等人[15]发现三溴化硼选择性地从环上裂解甲氧基甲基醚基团(MOM), 而不影响 5 位取代基的多重键(图 8), 将 -78°C 的 BBr_3 溶于 CH_2Cl_2 后干燥处理, 与化合物 **15** 反应, 以 85% 的产率生成产物 **16**。Ekaterina Paliakov 等人[16]用 BBr_3 处理苄基取代的杂环胺得到相应的氨基类化合物 **21-24** (图 9)。

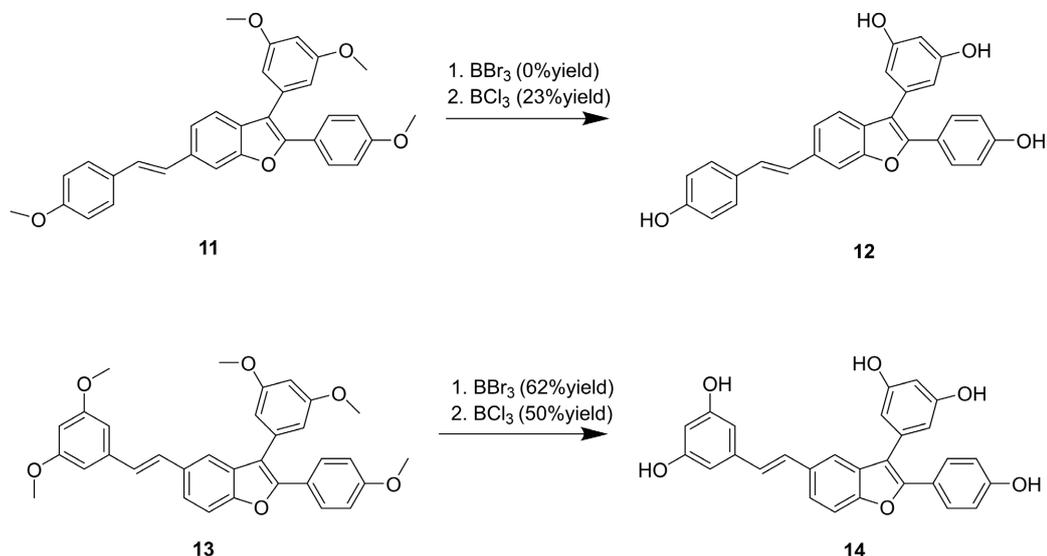


Figure 7. Demethylation of compounds **11** and **13** catalyzed by BBr₃ and BCl₃

图 7. BBr₃ 与 BCl₃ 催化下化合物 **11** 与 **13** 的去甲基化

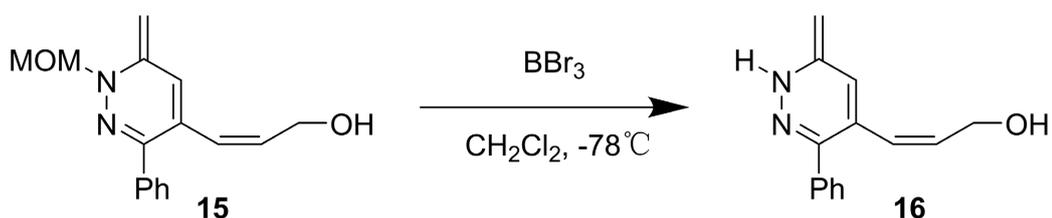


Figure 8. Removal of the MOM group from compound **15** catalyzed by BBr₃

图 8. BBr₃ 催化化合物 **15** 脱除 MOM 基团

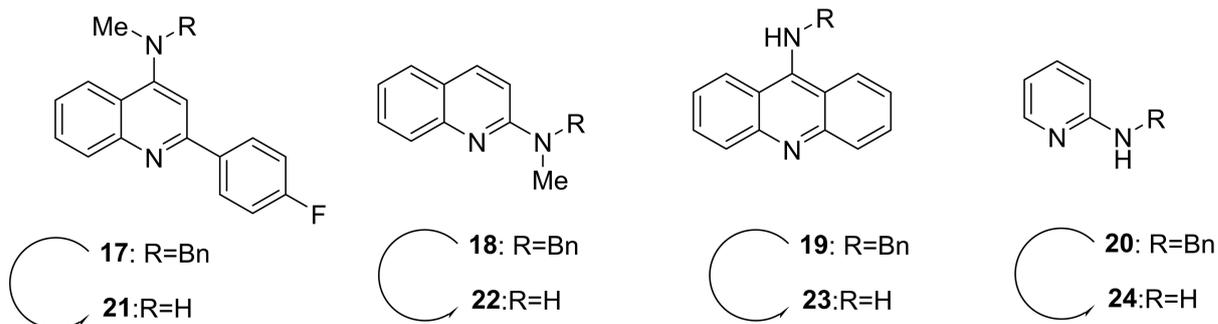


Figure 9. BBr₃ catalyzed removal of benzyl protecting group

图 9. BBr₃ 催化脱除苄基保护

Nicolai 小组成员^[17]在将三溴化硼和乙酰氯混合, 一锅法使得化合物 **25** 的 C-S 键断裂, 生成新的硫醇 **26** (图 10)。

综上所述, BBr₃ 是一种高效、选择性强的醚键裂解试剂, 其核心价值在于将稳定的芳基烷基醚(尤其是甲醚)转化为酚。BBr₃ 已知最强的醚键裂解试剂之一, 可以解决 HI, BCl₃ 等常见催化剂难以断裂的醚键。通过改变 BBr₃ 催化剂的当量与反应温度时间等, 还可以做到选择性脱除醚键。但是 BBr₃ 催化裂解醚键时可能导致敏感的官能团(如缩醛、内酯、某些含氮基团)分解或重排^[18] ^[19], 因此需控制好反应条件。

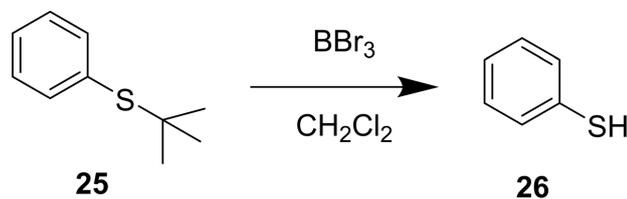


Figure 10. BBr₃ promotes the cleavage of the C-S bond
图 10. BBr₃ 促使 C-S 键裂解

2.3. 溴代反应

2.3.1. 对烯烃炔烃加成

BBr₃ 可与烯烃与炔烃发生加成反应生成溴代产物，丙二烯 **27** 的三溴化硼反应以极高的产率生成产物 **28** (图 11)，产物 **28** 与苯甲醚(PhOMe)反应生成二苯氧基硼烷 **29**，产物 **29** 可作为合成 Z-溴高炔醇的中间产物[20]。

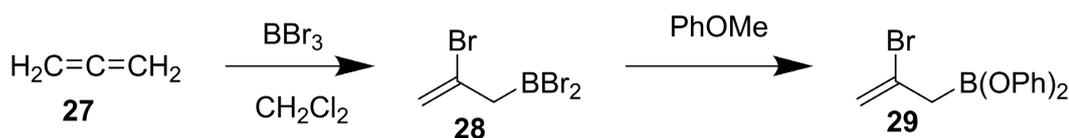


Figure 11. Addition of BBr₃ to alkenes
图 11. BBr₃ 对烯烃加成

BBr₃ 与炔烃的反应通常以立体、区域和化学选择性的方式发生，通过将 B-Br 部分顺式加成到 C≡C 键上(图 12)，Jan 等人[21]在氩气中用镁屑蒸馏纯化 BBr₃，将乙炔 **30** 引入纯化后的 BBr₃ 中，静置过夜生成产物 **31**，产率高达 98%。

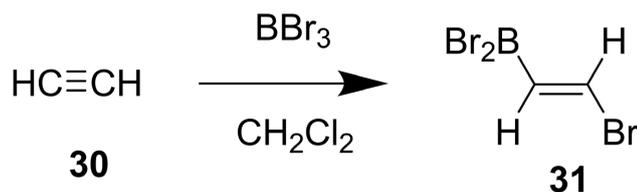


Figure 12. Addition of BBr₃ to compound **30**
图 12. BBr₃ 对化合物 **30** 的加成

乙烯基硼烷是有机合成中的通用试剂，多用于转化反应，Diels-Alder 反应、羰基化合物的加成反应，George 小组[22]将芳醛 **32** 与 2 当量芳基乙炔 **33** 使用 BBr₃ 作为溴源进行反应，生成了相应的(Z, Z)-1,3,5-三芳基-1,5-二溴-1,4-戊二烯 **34**，并且当(Y=4F)(Z=H)在 BBr₃ 条件下反应完全，产率达到了 91% (图 13)。类似的，芳醛与 3-丁炔-2-酮 **35**，丙炔酸甲酯 **36** 在-78℃条件下与 1.4 当量的 BBr₃ 反应完全(图 14)，**34** 的产率为 54% [21]，其中产物(E-2:Z-2 = 19:1)。

2.3.2. 对烷烃溴代反应

有机硼烷的路易斯酸性性质是众所周知的，但自由基过程在很大程度上被忽视，自从发现有机硼烷物种进行自由基反应的潜力以来，开发了许多新的和合成有用的转化。三烷基硼烷(BR₃)可以很容易地在硼原子处进行双分子均裂取代(SN₂)以产生烷基，其中氧气(O₂)常作为自由基引发剂(图 15)。由于 BR₃/O₂ 是一种通用的自由基引发剂和共轭加成体系，我们设想：部分卤化硼烷拥有反应性高且足够稳定的卤素自由基，卤素自由基进行选择性的卤化反应的原理可能与三烷基硼烷类似(图 16)。

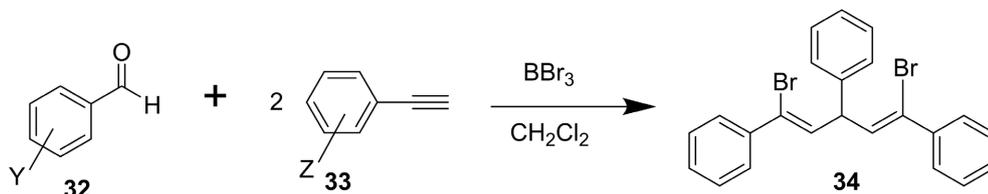


Figure 13. Catalytic addition of BBr_3 to compounds **32** and **33**

图 13. BBr_3 对化合物 **32** 与 **33** 催化加成

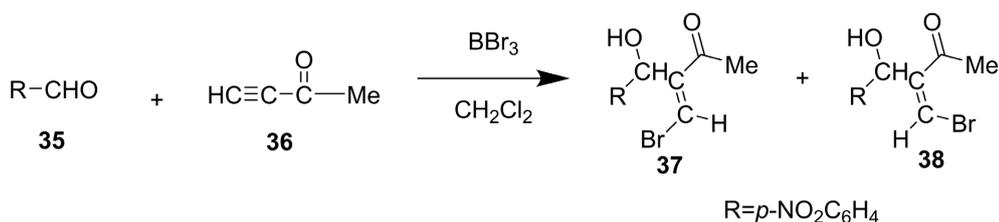
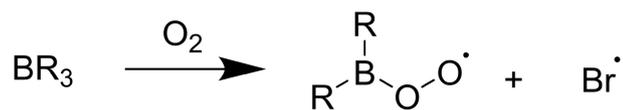


Figure 14. Catalytic addition of BBr_3 to compounds **35** and **36**

图 14. BBr_3 对化合物 **35** 和 **36** 的催化加成



$\text{R}=\text{alkyl}$

Figure 15. Trialkyl borane radical reaction mechanism

图 15. 三烷基硼烷自由基反应机理

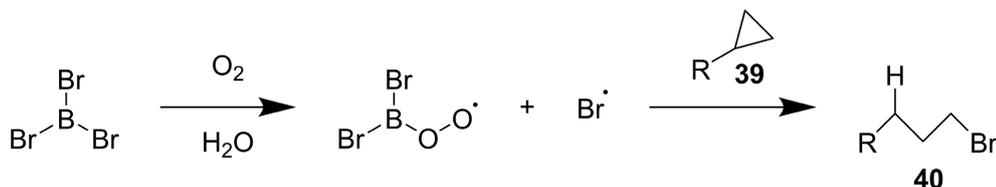


Figure 16. Speculation on the synthetic mechanism of compound **40**

图 16. 推测化合物 **40** 的合成机理

基于上述原理, Matthew 等人[23]使用 **39** 与 1.25 当量的 BBr_3 混合, 并使用 1.5 当量的 H_2O 为质子源, 以 80% 产率获得了预期产物 **40** 与 5% 的化合物 **41** 与 14% 的化合物 **42** (图 17)。

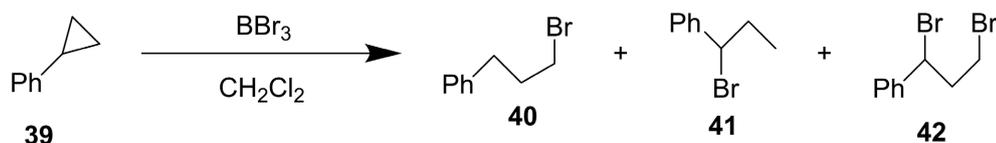


Figure 17. Bromination of compound **39**

图 17. 对化合物 **39** 的溴代

Yuji Qin 等[24]分别使用 BBr_3 与 BCl_3 与化合物 **43**、化合物 **45** 反应, 并且在间氯过氧苯甲酸(m-CPAB) 与碘苯(PhI)的催化下, 合成了卤代二氢[1,3]-恶嗪 **44** 和卤代-2-噁唑啉 **45** (图 18)。在合成卤代二氢[1,3]-恶嗪时, 氯化产物的产率明显低于溴化产物的产率。合成卤代-2-恶唑啉的方法为为高价碘(III)催化的卤化反应合成 N,O-杂环提供了一条崭新的途径。

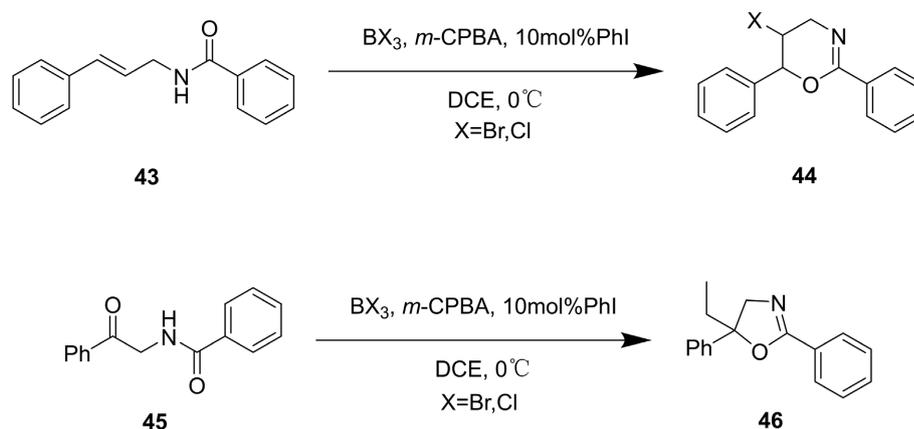


Figure 18. Compounds **43** and **45** were substituted with BBr_3 and BCl_3 , respectively
图 18. 对化合物 **43** 和 **45** 分别使用 BBr_3 和 BCl_3 取代

2.3.3. 对芳香烃的溴代反应

苯溴类化合物在有机合成中是一类常用的中间体, 近年来溴苯类物质在树枝状化合物、笼状化合物、杯状化合物等以及其它一些用于主客体化学研究而设计合成中有着重要而广泛的用途[25], 在过去 NBS (N-溴代丁二酰亚胺) 作为溴化试剂对取代的甲苯衍生物进行溴化[26]。三溴甲基芳烃可以通过芳香族化合物与四溴化碳的傅克反应制备。这些反应通常选择性较差, 需要有毒试剂或通常涉及高温和长反应时间的恶劣条件, 以及有些反应会对苯环上的取代基有影响。Chen 等人[27]使用对氟苯三氟 **47** 溶于四氯化碳中在真空条件下与 BBr_3 反应(图 19)。室温反应 36 h 后以, 92% 的产率获得对氟苯三溴 **48**。随后研究了不同的三氟甲苯衍生物使用 BBr_3 溴代, 均以高产率获得对应的三溴苯化合物。Shen 等人[28]研究了使用 BBr_3 对甲基芳烃的侧链溴化的影响因素, 分析证明了四氯化碳是 BBr_3 溴化的最优溶剂, 并分析了 BBr_3 的量, 反应时间, 反应温度对其的影响。Chen 等[29]以三溴化硼为溴源, 在室温下甲苯 **49** 进行溴代, 以良好的收率得到相应的溴化苯 **50**, 并以同样的方式对甲苯衍生物溴代, 最终得到了对应的溴化苯衍生物。

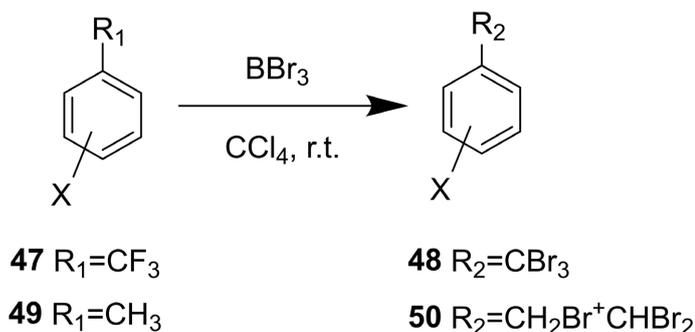


Figure 19. Bromination of aromatic hydrocarbons
图 19. 芳香烃的溴代

2.3.4. 对醇类的溴化反应

Joelle 等[30]使用 BBr_3 分别取代了不同类型的醇(伯醇、仲醇和叔醇), 在 0°C 将溶于无水 CH_2Cl_2 的 BBr_3 加入醇中, 使用 NMR 光谱监测反应进程, 结果显示, 醇的反应顺序: 叔醇 > 仲醇 > 伯醇。

2.3.5. 作为手性硼烷试剂。

手性路易斯酸作为不对称 Diels-Alder 反应的催化剂改变了经典的热环加成反应。由手性吡咯烷和

BBr_3 制成的配合物是这些环加成反应的有效催化剂。Sprott 等[31]使用 2,5-二苄基吡咯烷与 2,6-二叔丁基吡啶和 BBr_3 反应生成 **52**, **52** 可催化环戊二烯和 2-甲基丙烯醛进行 Diels-Alder 反应(图 20)。

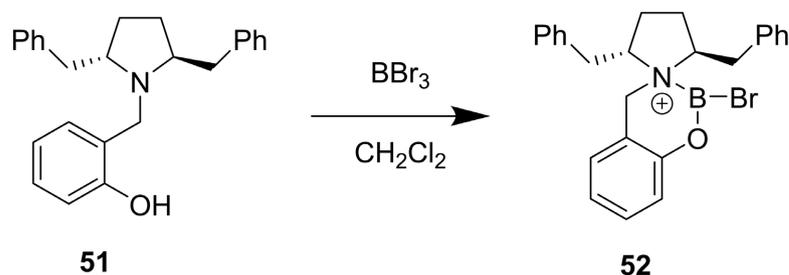


Figure 20. Bromination of compound **51**
图 20. 化合物 **51** 的溴代

综上所述, BBr_3 是醇类烃类最常用溴代反应的溴源之一, 它在醇转化为溴代烷的转化上表现最为突出, 其具有温和、高选择性、立体化学明确的特点[32], 成为合成复杂、敏感分子时不可替代的工具。然而, 使用 BBr_3 溴代反应时, 也需注意其具有高反应活性、苛刻的操作要求和潜在的副反应等因素。近年来, 使用少量的 BBr_3 来催化活化底物, 并设计一个高效的循环使溴原子从廉价、易得终端溴(如 HBr)转移到底物上, 从而实现 BBr_3 的循环利用[33] [34]。

2.4. 分子内环化反应

BBr_3 参与的分子内环化反应是其作为多功能试剂在复杂分子构筑中的高级应用。这类反应通常利用 BBr_3 的强路易斯酸与溴源的双重特性。这类反应往往一步完成多步反应(如脱保护、溴化、环化), 具有高效、高原子经济性的特点, 广泛用于构建含氧杂环等[35] [36]。

一般来说, 可以将 BBr_3 参与的分子内环化的机理为: 首先, BBr_3 与甲氧基结合, 活化醚键, 溴负离子进攻烷基碳, 脱去甲基溴(CH_3Br), 生成酚氧负离子或者酚- BBr_2 络合物。随后分子内的烯烃双键作为亲核试剂, 进攻被 BBr_3 活化的酚氧位点, 发生分子内亲核取代或加成, 关环, 最终脱除或转移部分质子, 得到产物。

Martin 等人[37]探讨了由氧代三苯基己酸酯 **53** 合成环状顺邻位苯基乙烯 **54** (图 21)。反应是 BBr_3 促进 1,6-酮酯 **53** 环化为五元二酮化合物 **54**。该合成是构成了具有顺式取向邻二苯乙烯结构的模块化立体选择性合成的例子之一。

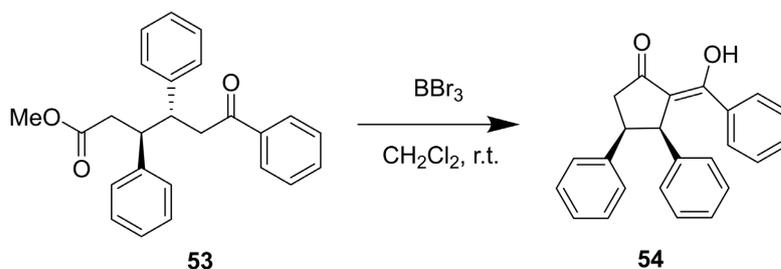


Figure 21. Cyclization of compound **53** catalyzed by BBr_3
图 21. BBr_3 催化化合物 **53** 的环化

从机理上讲, 反应始于 BBr_3 促进化合物 **53** 的烯醇化, 从而产生中间体 I。在下一步中, 酯羰基被硼分子内活化, 产生含硼物种 II。在中间体 II 中, 烯醇与酯发生分子内反应, 生成含硼的环状过渡中间体 III。反应结束时, 加入过量异丙醇以淬灭中间体 III, 生成化合物 **54**, 其以烯醇形式稳定(图 22)。

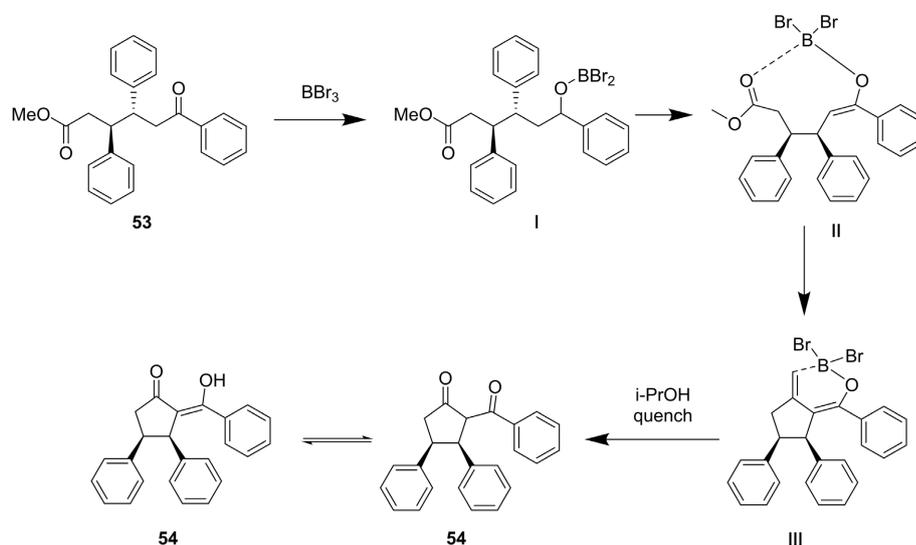


Figure 22. Proposed cyclization mechanism of compound **53**
图 22. 化合物 **53** 的环化机理推测

Zhang 小组[38]通过 BBr_3 诱导的五甲基醚 **55** 的裂解来制备环化产物。将化合物 **55** 在 -50°C 至 5°C 的二氯甲烷中用 BBr_3 处理 12 小时, 它出乎意料地以 39% 的收率直接转化为产物 **57**, 而不是转化为中间体 **56** (图 23)。这一发现表明, 作为路易斯酸, BBr_3 的强度足以同时促进脱甲基化和级联分子内环化。

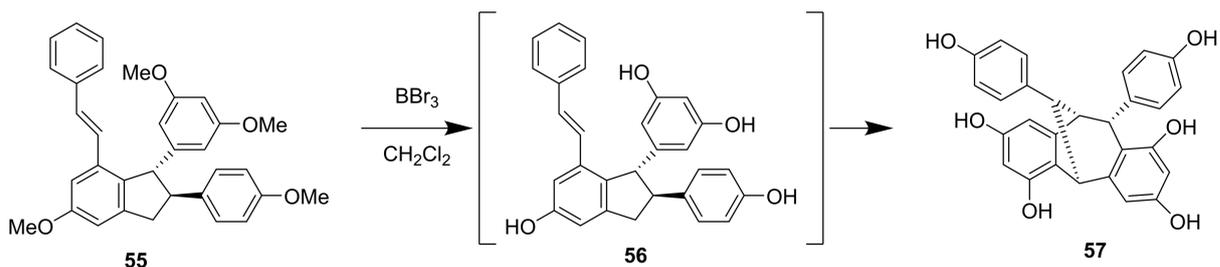


Figure 23. Cyclization of compound **55** catalyzed by BBr_3
图 23. BBr_3 催化化合物 **55** 的环化

从机理上, 化合物 **55** 在二氯甲烷中被 BBr_3 脱甲基, 得到化合物 **56**。然后在路易斯酸 BBr_3 条件下, 打开不稳定的二氢呋喃环, 然后对双键进行亲核攻击, 形成五元环中间体 IV。然后, 双键对中间体的第二次亲核攻击和随后的脱质子化产生最终产物 **57**。上述所有反应都应该协同进行(图 24)。

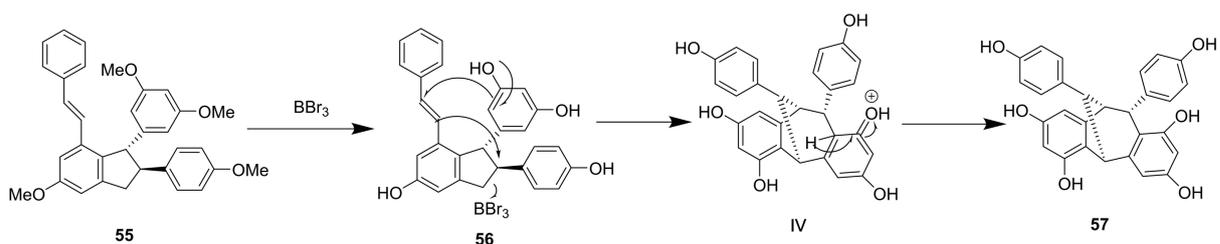


Figure 24. Proposed cyclization mechanism of compound **55**
图 24. 化合物 **55** 的环化机理推测

Jourdan 等人[35]将无法分离的化合物 **58** 和 **59** 混合, 使用三溴化硼进行环化反应, 除了预期产物 **60**

外, 该反应在碱性处理后得到了一种意想不到的四环化合物。后者通过 2D NMR 检测鉴定为 1,2,3,3a-四氢环戊[1,3]环丙烷[1,2-b]吡咯里嗪-8(3bH)-酮 **61** (图 25)。为了理解这种令人惊讶的合成, 论文深入研究了在不进行碱性处理的条件下进行的反应, 在这种情况下, 观察到反式-顺式溴吡咯烷酮 **62** 的形成(图 26)。

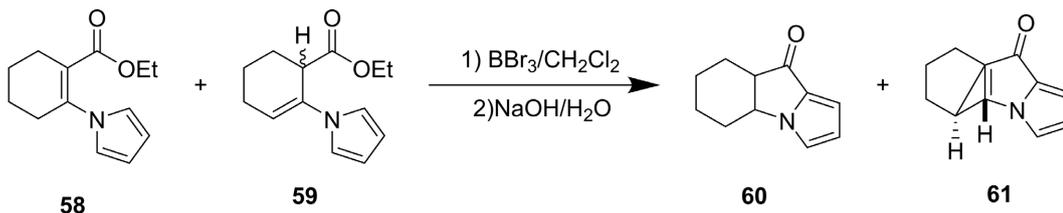


Figure 25. BBr_3 catalyzes the cyclization of compounds **58** and **59**

图 25. BBr_3 分别催化环化化合物 **58** 和 **59**

可以提出以下原理来解决观察到的产物的形成问题: **59** 中吡咯环的芳香性不是通过消除 BBr_3 和乙醇来恢复的, 而是通过形成另一个带有阳离子碳的中间体 V 来恢复的。后者可以被 OBBR_3 基团非对映选择性溴化, 从而得到更稳定的溴衍生物 VII。后者最终会水解 **62**, 在碱性介质中, 其羰基 α 位的脱质子化会导致 HBr 消除后环化成 **61** (图 26)。

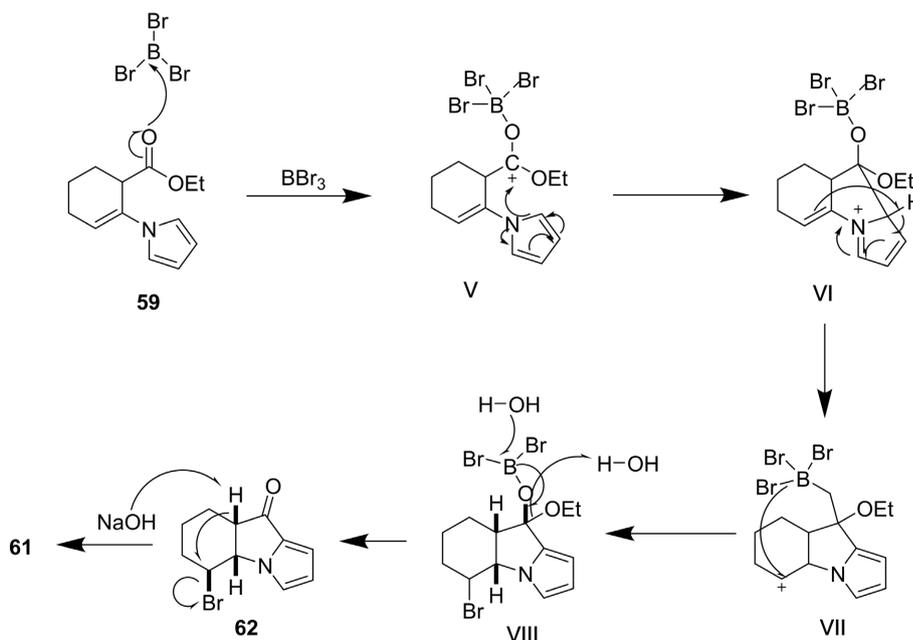


Figure 26. Investigation of the cyclization mechanism of compound **59**

图 26. 化合物 **59** 的环化机理探究

综上所述, 由三溴化硼介导的分子内环化反应一种具有经济原子高效性, 可构建多样型杂环, 区域立体选择性好的合成策略, 它将 BBr_3 的经典反应性(醚键裂解、亲电溴化/硼化)与环化过程创新性地结合, 提供了将简单前提转化为环化产物的“一锅法”解决方案, 这类反应尤其适用于天然产物全合成中关键环系的构建, 具有良好的发展前景。

3. 总结与展望

三溴化硼 C-H 硼氢化, 裂解相应化学键, 溴代有机产物, 催化环化等方面均有建树。在进行 C-H 硼

氢化反应中, 三溴化硼提供了亲电硼源, 直接构建 C-B 键, 合成了部分芳香硼酸, 在一定程度上解决了由于过渡金属价格高昂导致的无法进行工业生产, 将理论带入到了实践。在脱保护方面, 三溴化硼作为路易斯酸, 可以轻松活化 C-O 键或 N-O 键并提供溴源, 因此其可以方便高效地裂解 C-O 键以及 N-O 键, 目前三溴化硼是脱除苄基保护, 甲基保护以及氨基保护等最常用的试剂之一, 在有机化学实验室和工厂生产中均不可或缺。在三溴化硼介导溴化反应中, 其通常作为路易斯酸高效地进行加成或取代并提供溴源, 能高效的合成溴代产物。通常条件下, BBr_3 也可以作为环化的催化剂进行多种化学反应。其中, 三溴化硼提供了多种作用: 活化基团, 提供溴源, 提供硼源。三溴化硼介导的分子内环化反应可以一锅多步, 高效构筑复杂环系, 可以有效地含氧或硼杂环、螺环化合物, 在天然有机合成领域可以解决诸多难题。然而, 目前使用三溴化硼进行研究时面对高反应活性导致的低选择性、苛刻的无水无氧的操作环境、含硼废物的处理困难、官能团兼容性有限等诸多挑战等待研究解决。综上所述, 三溴化硼由于其价格低廉, 易制取, 好回收等优良条件, 越来越多地被使用在实验室化学研究以及工厂生产中, 三溴化硼在未来必定会在有机化学领域大放异彩。

参考文献

- [1] Iqbal, S.A., Millet, C.R.P., Pahl, J., Yuan, K. and Ingleson, M.J. (2022) Two Directing Groups Used for Metal Catalysed *Meta*-C-H Functionalisation Only Effect *ortho* Electrophilic C-H Borylation. *European Journal of Organic Chemistry*, **2022**, e202200901. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202200901>
- [2] Wakamiya, A., Taniguchi, T. and Yamaguchi, S. (2006) Intramolecular B-N Coordination as a Scaffold for Electron-transporting Materials: Synthesis and Properties of Boryl-Substituted Thienylthiazoles. *Angewandte Chemie*, **118**, 3242-3245. <https://doi.org/10.1002/ange.200504391>
- [3] Ishida, N., Moriya, T., Goya, T. and Murakami, M. (2010) Synthesis of Pyridine-Borane Complexes via Electrophilic Aromatic Borylation. *The Journal of Organic Chemistry*, **75**, 8709-8712. <https://doi.org/10.1021/jo101920p>
- [4] Lv, J., Zhao, B., Yuan, Y., Han, Y. and Shi, Z. (2020) Boron-Mediated Directed Aromatic C-H Hydroxylation. *Nature Communications*, **11**, Article No. 1316. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15207-x>
- [5] Lv, J., Chen, X., Xue, X., Zhao, B., Liang, Y., Wang, M., et al. (2019) Metal-Free Directed sp^2 -C-H Borylation. *Nature*, **575**, 336-340. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1640-2>
- [6] Wu, G., Fu, X., Wang, Y., Deng, K., Zhang, L., Ma, T., et al. (2020) C-H Borylation of Diphenylamines through Adamantane-1-Carbonyl Auxiliary by BBr_3 . *Organic Letters*, **22**, 7003-7007. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.0c02552>
- [7] Lv, J., Liang, Y., Ouyang, Y. and Zhang, H. (2024) Metal-Free *ortho* C-H Borylation of Thiobenzamides. *Organic Letters*, **26**, 3709-3714. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.4c00691>
- [8] Guo, Y., Wang, M. and Liu, G. (2024) Recent Advances on Regioselective C-H Borylation of Indoles. *Asian Journal of Organic Chemistry*, **13**, e202400464. <https://doi.org/10.1002/ajoc.202400464>
- [9] Hata, H., Yamaguchi, S., Mori, G., Nakazono, S., Katoh, T., Takatsu, K., et al. (2007) Regioselective Borylation of Porphyrins by C-H Bond Activation under Iridium Catalysis to Afford Useful Building Blocks for Porphyrin Assemblies. *Chemistry—An Asian Journal*, **2**, 849-859. <https://doi.org/10.1002/asia.200700086>
- [10] Kosak, T.M., Conrad, H.A., Korich, A.L. and Lord, R.L. (2015) Ether Cleavage Re-Investigated: Elucidating the Mechanism of BBr_3 -Facilitated Demethylation of Aryl Methyl Ethers. *European Journal of Organic Chemistry*, **2015**, 7460-7467. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201501042>
- [11] Gan, B., Jiang, X., Mi, Z., Zhang, C., Bai, R., Shuai, Q., et al. (2019) Straightforward Synthesis of Amino-3-Hydroxy-pyridin-4-One Iron Chelators via BBr_3 -Mediated Tandem Reduction of Azides and Deprotection of Methyl Ether. *Synthetic Communications*, **49**, 73-79. <https://doi.org/10.1080/00397911.2018.1542002>
- [12] Vo, D.D. and Eloffsson, M. (2016) Total Synthesis of Viniferifuran, Resveratrol-Piceatannol Hybrid, Anigopreissin A and Analogues—Investigation of Demethylation Strategies. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **358**, 4085-4092. <https://doi.org/10.1002/adsc.201601089>
- [13] Krohn, K., Aslan, A., Ahmed, I., Pescitelli, G. and Funaioli, T. (2009) Novel 1,4,5,8-Phenanthrenediquinones and Unusual Deoxygenation with Trimethylsilyl Iodide. *European Journal of Organic Chemistry*, **2009**, 5452-5457. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200900666>
- [14] Bellur, E. and Langer, P. (2005) Convenient Synthesis of ϵ -Halo- β -Ketoesters and γ,γ' -Dibromoalkanones by Regio-And Chemoselective Reaction of 2-Alkylidenetetrahydrofurans with Boron Trihalides: A "Ring-Closure/Ring-Cleavage"

- Strategy. *The Journal of Organic Chemistry*, **70**, 3819-3825. <https://doi.org/10.1021/jo047824+>
- [15] Sotelo, E., Coelho, A. and Raviña, E. (2001) Pyridazines. Part 25: Efficient and Selective Deprotection of Pharmacologically Useful 2-Mom-Pyridazinones Using Lewis Acids. *Tetrahedron Letters*, **42**, 8633-8636. [https://doi.org/10.1016/s0040-4039\(01\)01898-6](https://doi.org/10.1016/s0040-4039(01)01898-6)
- [16] Paliakov, E. and Streckowski, L. (2004) Boron Tribromide Mediated Debenzylation of Benzylamino and Benzyloxy Groups. *Tetrahedron Letters*, **45**, 4093-4095. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2004.03.139>
- [17] Stuhr-Hansen, N. (2003) The Tert-Butyl Moiety—A Base Resistant Thiol Protecting Group Smoothly Replaced by the Labile Acetyl Moiety. *Synthetic Communications*, **33**, 641-646. <https://doi.org/10.1081/scc-120015820>
- [18] Yamato, T., Fujimoto, M., Miyazawa, A. and Matsuo, K. (1997) Selective Preparation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Part 5.1 Bromination of 2,7-Di-Tert-Butylpyrene and Conversion into Pyrenoquinones and Their Pyrenoquinhydrone. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, No. 8, 1201-1208. <https://doi.org/10.1039/a606200h>
- [19] Waldman, S.R., Monte, A.P., Bracey, A. and Nichols, D.E. (1996) One-Pot Claisen Rearrangement/O-Methylation/Alkene Isomerization in the Synthesis of Ortho-Methoxylated Phenylisopropylamines. *Tetrahedron Letters*, **37**, 7889-7892. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(96\)01807-2](https://doi.org/10.1016/0040-4039(96)01807-2)
- [20] Hara, S. and Suzuki, A. (1991) The Organic Synthesis Using Haloboration Reaction 20. a Simple Synthesis of (2-Bromoallyl)Diphenoxyborane by the Bromoboration of Allene and Its Reaction with Carbonyl Compounds. *Tetrahedron Letters*, **32**, 6749-6752. [https://doi.org/10.1016/s0040-4039\(00\)93593-7](https://doi.org/10.1016/s0040-4039(00)93593-7)
- [21] Polášek, J., Paciorek, J., Stošek, J., Semrád, H., Munzarová, M. and Mazal, C. (2020) Stereoselective Bromoboration of Acetylene with Boron Tribromide: Preparation and Cross-Coupling Reactions of (Z)-Bromovinylboronates. *The Journal of Organic Chemistry*, **85**, 6992-7000. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c00341>
- [22] Kabalka, G.W., Wu, Z. and Ju, Y. (2002) A New Reaction of Aryl Aldehydes with Aryl Acetylenes in the Presence of Boron Trihalides. *Organic Letters*, **4**, 1491-1493. <https://doi.org/10.1021/ol025696a>
- [23] Gieuw, M.H., Chen, S., Ke, Z., Houk, K.N. and Yeung, Y. (2020) Boron Tribromide as a Reagent for Anti-Markovnikov Addition of HBr to Cyclopropanes. *Chemical Science*, **11**, 9426-9433. <https://doi.org/10.1039/d0sc02567d>
- [24] Qin, Y., Qi, L., Zhen, X., Wang, X., Chai, H., Ma, X., *et al.* (2023) Different Performances of BF₃, BCl₃, and BBr₃ in Hypervalent Iodine-Catalyzed Halogenations. *The Journal of Organic Chemistry*, **88**, 4359-4371. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.2c02967>
- [25] Otsuka, H., Araki, K. and Shinkai, S. (1995) Syntheses of All Possible Calix[6]arene Derivatives with Meo- and RO-COCH₂O- Substituents and Their Metal Binding Properties. *Tetrahedron*, **51**, 8757-8770. [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(95\)00466-1](https://doi.org/10.1016/0040-4020(95)00466-1)
- [26] Mataka, S., Liu, G., Sawada, T., Kurisu, M. and Tashiro, M. (1994) Photothermal Side-Chain Bromination of Methyl-, Dimethyl-, and Trimethylbenzenes with N-Bromosuccinimide. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **67**, 1113-1119. <https://doi.org/10.1246/bcsj.67.1113>
- [27] Chen, H., Yin, J. and Lin, Y. (2009) Mild and Efficient Conversion of Trifluoromethylarenes into Tribromomethylarenes Using Boron Tribromide. *Chemical Papers*, **63**, 92-96. <https://doi.org/10.2478/s11696-008-0082-3>
- [28] 申理滔, 陈红飙, 林原斌. 甲基芳烃的侧链溴化新方法研究[J]. 有机化学, 2010, 30(2): 272-275.
- [29] Chen, H., Shen, L. and Lin, Y. (2010) Benzylic Bromination of Toluene Derivatives with Boron Tribromide. *Synthetic Communications*, **40**, 998-1003. <https://doi.org/10.1080/00397910903029917>
- [30] Pelletier, J.D. and Poirier, D. (1994) Bromination of Alcohols by Boron Tribromide. *Tetrahedron Letters*, **35**, 1051-1054. [https://doi.org/10.1016/s0040-4039\(00\)79963-1](https://doi.org/10.1016/s0040-4039(00)79963-1)
- [31] Sprott, K.T. and Corey, E.J. (2003) A New Cationic, Chiral Catalyst for Highly Enantioselective Diels-Alder Reactions. *Organic Letters*, **5**, 2465-2467. <https://doi.org/10.1021/ol034706k>
- [32] Wang, J., Wu, X., Wang, B., Yuan, X., Yang, S. and Hu, H. (2024) The Catalytic Synthesis of α -Bromo Aryl Acetic Acids by Late-Stage Bromination. *European Journal of Organic Chemistry*, **27**, e202400962. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202400962>
- [33] Shen, L., Chen, H. and Lin, Y. (2010) A New Method for α -Bromination of Methylarene. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, **30**, 272-275.
- [34] Huang, K., Cai, J., Wang, R., Zhang, Y., Wang, B., Xia, Y., *et al.* (2024) Electrochemical C(sp²)-H Bromination of Glycine Derivatives Enabled by Boron. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, **44**, 989-996. <https://doi.org/10.6023/cjoc202308018>
- [35] Jourdan, J., Rochais, C., Legay, R., Sopkova de Oliveira Santos, J. and Dallemagne, P. (2013) An Unusual Boron Tribromide-Mediated, One-Pot Bromination/Cyclization Reaction. Application to the Synthesis of a Highly Strained Cyclopenta[1,3]Cyclopropa[1,2-B]Pyrrolizin-8-One. *Tetrahedron Letters*, **54**, 1133-1136. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.12.056>

- [36] Bellur, E. and Langer, P. (2005) Synthesis of Benzofurans with Remote Bromide Functionality by Domino “Ring-Cleavage-Deprotection-Cyclization” Reactions of 2-Alkylidenetetrahydrofurans with Boron Tribromide. *The Journal of Organic Chemistry*, **70**, 7686-7693. <https://doi.org/10.1021/jo051079z>
- [37] Kamlar, M., Henriksson, E., Císařová, I., Malo, M. and Sundén, H. (2021) Synthesis of Cis-Oriented Vicinal Diphenylethylenes through a Lewis Acid-Promoted Annulation of Oxotriphenylhexanoates. *The Journal of Organic Chemistry*, **86**, 8660-8671. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.1c00445>
- [38] Yao, C., Zhang, J., Zhang, J., Kang, Y. and Shi, J. (2016) A Facile and Practical Total Synthetic Route for Ampelopsin F and Permethylated E-viniferin. *Synlett*, **27**, 1587-1591. <https://doi.org/10.1055/s-0035-1561419>