

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук
(УФИЦ РАН)
Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук
(ИНК УФИЦ РАН)

На правах рукописи

РЯЗАНОВ КИРИЛЛ СЕРГЕЕВИЧ

**НОВЫЙ ОДНОРЕАКТОРНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА БОРИРАНОВ
РЕАКЦИЕЙ α -ОЛЕФИНОВ С ГАЛОГЕНИДАМИ БОРА,
КАТАЛИЗИРУЕМОЙ Cr_2TiCl_2**

Направление 04.06.01 – Химические науки
Специальность 02.00.03 – Органическая химия

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

Уфа – 2020

Работа выполнена в Институте нефтехимии и катализа – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Научный руководитель:

Джемилев Усеин Меметович

доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН,
научный руководитель Института
нефтехимии и катализа – обособленного
структурного подразделения Федерального
государственного бюджетного научного
учреждения Уфимского федерального
исследовательского центра Российской
академии наук

Рецензенты:

Ахметова Внира Рахимовна

доктор химических наук, профессор,
ИНК УФИЦ РАН

Кунакова Райхана Валиулловна

доктор химических наук, профессор,
академик АН РБ, вице-президент АН РБ
зав. кафедрой специальной химической
технологии ИЭС УГНТУ

Защита научно-квалификационной работы (диссертации) состоится «26» августа 2020 года в 10⁰⁰ часов на заседании аттестационной комиссии в Уфимском институте химии – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450054, г. Уфа, проспект Октября, 71.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Исследования в области малых карбо- и гетероциклов, например, циклопропанов, оксиранов, азиридинов, фосфиранов, тиранов, силиранов широко освещены в мировой литературе. На основе указанных классов соединений разработаны и внедрены уникальные материалы, высокоэнергетические горючие, лекарственные препараты для медицины, биорегуляторы для сельского хозяйства, эффективные смазочные материалы и другие ценные вещества. Среди известных классов малых гетероциклов – соединения, содержащие в своей структуре атом бора, также вызывают как теоретический, так и практический интерес. Неослабевающее внимание к этим достаточно редким и труднодоступным соединениям обусловлено высокой внутренней энергией, связанной с угловым напряжением, и необычной гибридизацией атомов в их структуре. Специфические особенности химического поведения малых борацикланов, обусловленные как природой заместителей, способных активировать напряженный цикл, так и свойством атома бора за счет вакантной p -орбитали легко переходить из sp^2 - в sp^3 -гибридизованный атом бора, делают соединения этого класса уникальными по своим физико-химическим свойствам.

Известные в литературе методы синтеза трехчленных борацикланов основаны на применении преимущественно реакций термической и фотохимической изомеризации различных по своей структуре органоборанов. Наряду с указанными выше способами синтеза трехчленных борацикланов заслуживают внимания методы получения бориранов и бориренов путем двойного гидроборирования диалкилацетилендикарбоксилатов, а также генерирования борилена в присутствии алкинов. Несмотря на известный ассортимент методов, используемых в синтезе трехчленных борацикланов – бориран(ен)ов в мировой литературе на сегодняшний день совершенно отсутствуют сведения об использовании катализаторов в синтезе этих соединений. В связи с этим исследования, направленные на разработку нового каталитического препаративного метода синтеза бориранов, являются важной и актуальной задачей.

Цель исследования. Разработка нового однореакторного каталитического метода синтеза замещенных бориранов, основанного на взаимодействии α -олефинов с BX_3 ($X = F, Cl$) или $RBCl_2$ ($R =$ алкил, циклоалкил, арил) в присутствии акцептора ионов галогена – металлического Mg и под действием катализаторов Cr_2TiCl_2 .

В рамках планируемых исследований намечается изучить влияние природы и структуры исходных α -олефинов, галогенидов бора, а также природы растворителя на направление реакции и выходы целевых бориранов.

Реализация данного синтетического метода является основой для разработки нового универсального метода циклоборирования α -олефинов с применением, указанных выше реагентов в соответствующие замещенные борираны.

Задачи исследования. В рамках научно-квалификационной работы определены следующие наиболее важные задачи:

1. Разработка нового однореакторного метода синтеза трехчленных циклических борорганических соединений – бориранов, основанного на взаимодействии α -олефинов с RBX_2 ($R=Alk, Ar, Hal, X=Hal$) в присутствии металлического Mg и катализатора Cr_2TiCl_2 .
2. Синтез исходных дигалогенборанов RBX_2 ($R=Alk, Ar, cyclo-Alk$) для осуществления реакций каталитического циклоборирования олефинов. Исследование влияния природы заместителя при атоме бора, и галогена X в дигалогенборанах RBX_2 на выход и селективность образования целевых бориранов в катализируемых Cr_2TiCl_2 реакциях с олефинами.
3. Изучение взаимодействия между аминокбораном ($i-Pr_2NBCl_2, Pr_2NBCl_2$) и α -олефинами под действием катализатора Cr_2TiCl_2 с целью синтеза бориранов, содержащих в своей структуре атом азота.
4. Квантово-химическое исследование механизма переметаллирования титана циклопропановых интермедиатов с помощью хлорида бора методом теории

функционала плотности с целью обоснования механизма реакции каталитического циклоборирования α -олефинов в реакциях с BCl_3 в присутствии Mg и катализатора Cr_2TiCl_2 .

5. Разработка оптимальных условий проведения реакций: влияние структуры исходных α -олефинов, природы растворителя, соотношения исходных реагентов, концентрации катализатора, времени, температуры реакции на выход и селективность образования целевых бориранов.

6. Исследование взаимодействия циклических олефинов (циклогептен, *цис*-циклооктен, *цис/транс*-циклододецен, норборнен) с RBCl_2 в присутствии магния и катализатора Cr_2TiCl_2 с целью разработки метода синтеза аннелированных бориранов.

Научная новизна. В рамках данной диссертационной работы разработан новый одnoreакторный метод синтеза бориранов, основанный на взаимодействии α -олефинов с BX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) или RBCl_2 ($\text{R} =$ алкил, циклоалкил, арил), в присутствии катализатора Cr_2TiCl_2 и металлического Mg – акцептора ионов галогена.

Впервые установлено, что при взаимодействии α -олефинов с галогенидами бора $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ и $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$ в присутствии металлического Mg и катализатора Cr_2TiCl_2 образуются соответствующие борираны с выходами 40–85%. Показано, что при взаимодействии 1-(фтор)хлор-2-алкилзамещенные бориранов с H_2O образуются производные борных кислот – 1-гидроксиборираны. Последние при хранении в течение 24 часов при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ превращаются в соответствующие ангидриды.

Впервые на основе расчетов термодинамических и активационных параметров возможных маршрутов реакции методом квантово-химического DFT-исследования предложен теоретически обоснованный механизм реакции циклоборирования α -олефинов на примере взаимодействия пропена с BCl_3 в присутствии металлического Mg и катализатора Cr_2TiCl_2 .

Изучено влияние структуры исходных дихлорборанов (EtBCl_2 , *n*- PentBCl_2 , *n*- HexBCl_2 , *cyclo*- OctBCl_2 , *NorbBCl}_2, PhBCl_2 , $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{BCl}_2$, $\text{Naphth}(\text{CH}_2)_2\text{BCl}_2$) в реакциях с α -олефинами на выход и селективность образования целевых бориранов.*

Установлено, что аминоклорбораны, например, $\text{Pr}^1_2\text{NBCl}_2$ и Pr_2NBCl_2 , в условиях циклоборирования, не образуют соответствующих *B*-аминобориранов. Реакция проходит с получением 1-алкенилборанов с выходами 69–95%.

Впервые обнаружено, что в отличие от ациклических α -олефинов циклические олефины, например, циклогептен, циклооктен, циклододецен, норборнен вовлекаются в реакцию с RBCl_2 ($\text{R} = \text{Et}$, *n*- Pent) с образованием продуктов гидроборирования, которые после гидролиза образуют эфиры борных кислот – дициклоалкилборонатов. На основе этих реакций разработан новый метод получения дициклоалкилборонатов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая и практическая значимость выполненных исследований заключается в разработке нового перспективного для практического применения эффективного одnoreакторного метода синтеза бориранов. Разработанные в научно квалификационной работе методы и подходы к синтезу замещенных бориранов обладают высокой степенью новизны и широким синтетическим потенциалом для применения не только в лабораторной практике, но и для создания на их основе современных химических технологий получения широкого ассортимента полезных веществ и материалов.

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач использованы современные методы катализа, классические методы исследования и установления строения органических соединений (одномерная (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{11}B), гомо-(COSY, NOESY) и гетероядерная (HSQC, HMBC) спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрия, высокоточное измерение температур плавления полученных соединений элементный анализ).

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработка нового одnoreакторного метода синтеза трехчленных циклических борорганических соединений – бориранов, основанного на взаимодействии α -олефинов с $\text{BCl}_3 \cdot \text{TГФ}$ в присутствии металлического Mg катализатора Cr_2TiCl_2 .
2. Циклоборирование α -олефинов с помощью $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$, катализируемое Cr_2TiCl_2 с получением 1-фторбориранов в составе комплексов с BF_3 . Синтез гидроксидбориранов на основе синтезированных 1-фтор-2-алкилбориранов.
3. Квантово-химическое исследование механизма трансметаллирования титанацклопропановых интермедиатов с помощью BCl_3 методом теории функционала плотности с целью обоснования механизма реакции каталитического циклоборирования α -олефинов в реакциях с хлоридом бора в присутствии Mg и катализатора Cr_2TiCl_2 .
4. Катализируемое Cr_2TiCl_2 циклоборирование α -олефинов с помощью RBCl_2 (EtBCl_2 , PentBCl_2 , HexBCl_2 , $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{BCl}_2$, $\text{Naphth}(\text{CH}_2)_2\text{BCl}_2$, cyclo-OctBCl_2 , NorbBCl_2) с получение соответствующих бориранов различной структуры.
5. Взаимодействие циклических олефинов, например, циклогептена, циклооктена, циклододецена, норборнена с RBCl_2 ($\text{R} = \text{Et}$, $n\text{-Pent}$) в присутствии Mg и катализатора Cr_2TiCl_2 . Разработка нового метода получения дициклоалкилборонатов.
6. Реакции аминодихлорборанов ($\text{Pr}'_2\text{NBCl}_2$ и Pr_2NBCl_2) с α -олефинами в условиях, разработанных для циклоборирования олефинов с RBCl_2 ($\text{R} = \text{Алкил}$, арил). Синтез 1-алкенилборанов.

Степень достоверности и апробации результатов. Высокая достоверность полученных результатов достигнута в результате применения для идентификации продуктов реакции одномерной (^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F), гомо- (COSY , NOESY) и гетероядерной (HSQC , HMBC) спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрии.

Материалы, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на:

1. XX Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (Нижний Новгород 2017).
2. III Всероссийская молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки», посвящается памяти академика АН РБ, д.т.н., профессора Р.Н.Гимаева и д.х.н., профессора Ф.Х.Кудашевой (Уфа 2017).
3. III Всероссийской молодёжной конференции-школы с международным участием, посвященной 75-летию академика АН РБ и. Б. Абдрахманова (Уфа 2017).
4. IX молодежная конференция «Инновации в химии: достижения и перспективы 2018» (Москва 2018).
5. VII Всероссийская конференция с международным участием (Чебоксары 2018).
6. III всероссийская конференция. Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений (Уфа 2018).
7. V Междисциплинарная конференция «Молекулярные и Биологические аспекты Химии, Фармацевтики и Фармакологии» (Судак 2019).

Личный вклад автора. Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных по теме диссертации, планировании и непосредственном проведении экспериментальных работ, обсуждении и оформлении полученных результатов исследований, подготовке статей и апробации работы. В совместных публикациях автору принадлежат все результаты и выводы, посвященные разработке нового одnoreакторного метода синтеза бориранов реакцией α -олефинов с галогенидами бора, катализируемой Cr_2TiCl_2 .

Публикации. По материалам научно квалификационная работа опубликовано 13 научных трудов, из них 5 статей в рецензируемых изданиях, цитируемых Scopus и WeB of Science, и тезисы 6 докладов на конференциях. Получено 2 патента РФ.

Объем и структура работы. Научно квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора на тему «Трехчленные борацикланы – борираны и борирены. Синтез, свойства и перспективы применения», обсуждения результатов,

экспериментальной части и выводов. Материал научно квалификационной работы изложен на 161 странице компьютерного набора (формат А4), включает 3 таблицы, 25 схем и 101 схема в лит. обзоре, 3 рисунка.

Работа выполнена в лаборатории каталитического синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтехимии и катализа Российской академии наук в соответствии с научным направлением Института по теме «Металлокомплексные катализаторы в регио- и стереоселективном органическом и металлоорганическом синтезе» (№ Гос. Регистрации 01.20.201.460328) а также при поддержке гранта РФФИ № 17-73-10124 "Новое в синтезе и применении бориранов и бориренов – основа для создания современных противовирусных, антибактериальных и противогрибковых препаратов."

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность к.х.н., доценту Хафизовой Л.О. и к.х.н., н.с. Хусаиновой Л.И. за постановку задачи и выбор направления исследования, постоянную поддержку в ходе выполнения работы, обсуждении и интерпретации полученных результатов; к.х.н. доценту Тюмкиной Т.В. за проведение квантово-химических исследований, обсуждении работы и проведении ЯМР экспериментов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность диссертационного исследования, поставлена цель, определены задачи исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава (литературный обзор) содержит обзор современного состояния исследований наиболее важных методов синтеза циклических борорганических соединений, бориранов и бориренов.

Втора глава (обсуждение результатов) начинается с синтеза бориранов реакцией α -олефинов с помощью $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$, катализируемой Cr_2TiCl_2 . Во второй части исследовано катализируемое Cr_2TiCl_2 взаимодействие α -олефинов с $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$, приводящее к образованию 1-фторбориранов. В третьем разделе представлено квантово-химическое исследование механизма трансметаллирования титанацклопропановых интермедиатов с помощью BCl_3 методом теории функционала плотности с целью обоснования механизма реакции каталитического циклоборирования α -олефинов в реакциях с хлоридом бора в присутствии Mg и катализатора Cr_2TiCl_2 . В четвертом разделе представлены реакции циклоборирования α -олефинов с помощью RBCl_2 ($\text{R} = \text{Ar}, \text{Alk}, \text{cyclo-Alk}$) катализируемые Cr_2TiCl_2 с получением соответствующих бориранов. В пятой части отражено катализируемое Cr_2TiCl_2 взаимодействие α -олефинов с аминодихлорборанами (Pr_2NBCl_2 , Pr_2NBCl_2).

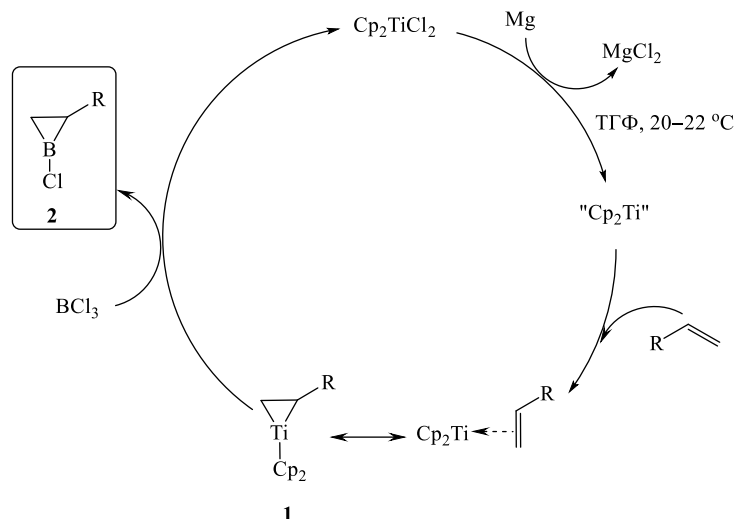
Третья глава (экспериментальная часть) посвящена изложению методик получения бориранов. В ней также представлены данные ЯМР спектроскопии всех синтезированных соединений.

1. Циклоборирование α -олефинов с помощью $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$, катализируемое Cr_2TiCl_2

Для осуществления, поставленной нами программы исследований, нами была выдвинута идея о возможности одnoreакторного получения борацклопропанов – бориранов путем взаимодействия α -олефинов с $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ под действием катализатора Cr_2TiCl_2 в присутствии металлического магния (акцептор ионов хлора). Выдвинутая нами идея была основана на полученных результатах ранее, по каталитическому циклоалюминированию α -олефинов и ацетиленов с помощью EtAlCl_2 в присутствии

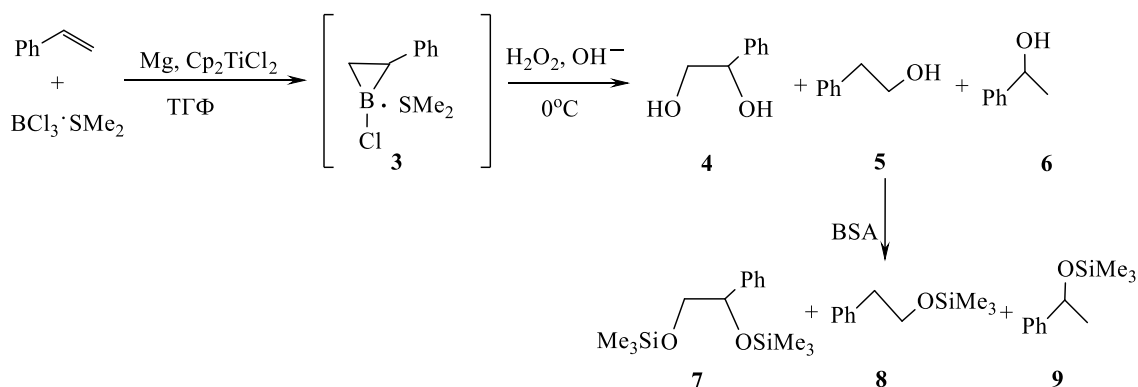
катализаторов на основе комплексов титана, приводящему к образованию алуминациклопропанов и алуминациклопропенов, в которой ключевыми интермедиатами являются образующиеся в условиях реакции титанациклопропаны. Мы предположили, что замена атома переходного металла (Ti) в интермедиатных титанациклопропанах **1** на атом бора с помощью галогенидов бора, например BCl_3 , приведет к получению соответствующих бориранов **2** (схема 1).

Схема 1



Модельной реакцией для подтверждения нашего предположения мы выбрали взаимодействие между $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ со стиролом в присутствии металлического Mg (акцептор ионов хлора) и катализатора Cp_2TiCl_2 . В результате взаимодействия стирола с $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ в условиях (стирол : $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$: Mg : [Ti] = 1 : 2 : 2 : 0.1, ТГФ, $\sim 20^\circ\text{C}$, 14 часов) приводит к получению продукта 1-хлор-2-фенилбориран **3** (схема 2).

Схема 2

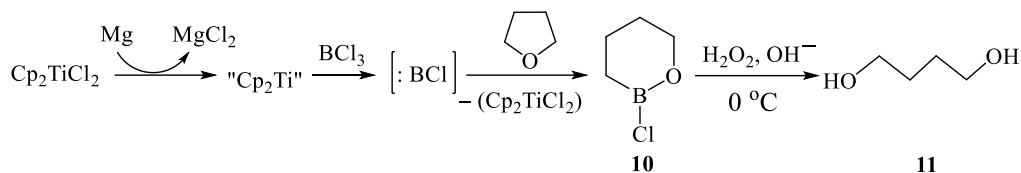


В результате реакции был выделен 1-хлор-2-фенилбориран **3**. Методом мультядерной ^1H , ^{13}C , ^{11}B ЯМР спектроскопии идентифицировали продукт **3** из раствора реакционной массы предварительно удалив растворитель методом упаривания. АВС спиновая система в молекуле указывает на наличии трёхчленного цикла содержащий один асимметрический центр, что характерно для подобных молекулярных структур. Метиленовые протоны борирана являются диастереотопными и их разница в химических сдвигах приравняется к 1.01 м.д. [$\delta(\text{C}^3\text{H}^a) = -0.39$ м.д., $\delta(\text{C}^3\text{H}^b) = 0.62$ м.д.]. Так же эти протоны в спектре HSQC соответствуют с сигналом атома углерода с химическим сдвигом 17.36 м.д., и в гомоядерном COSY ЯМР эксперименте установлено взаимодействие протона H^a метиленового фрагмента борирана и vicинальным метиновым

протоном бороциклопропанового цикла при $\delta(\underline{C^2H}) = 1.05$ м.д. [$\delta(\underline{C^2H}) = 25.0$ м.д.]. В результате, с помощью двумерной корреляционной ЯМР спектроскопии (COSY, HSQC, HMBC) в условиях комнатной температуры, были сделаны отнесения всех сигналов циклического остова и ароматического заместителя, и далее идентифицирована структура продукта реакции 1-хлор-2-фенилборирана **3**. Полученный бороциклопропан является комплексом с SMe_2 , сигналы метильных групп которого в спектрах ЯМР ^{13}C и 1H наблюдаются при химических сдвигах равных $\delta(S(\underline{CH}_3)_2) = 18.74$ м.д. и $\delta(S(\underline{CH}_3)_2) = 1.26$ м.д. ЯМР спектр ^{11}B показывает наличие сигнала при $\delta(B) = 2.78$ м.д., указывающий на области тетраординированного атома бора. После сделанных наблюдений мы сделали вывод о комплексе борирана **3** с SMe_2 . Все попытки выделения не закомплексованного 1-хлор-2-фенилборирана **3** с помощью перегонки не увенчались успехом, видимо при нагреве происходит разрушение.

Окисление продуктов реакции, не извлекая из реактора под действием H_2O_2 в щелочной среде приводит к образованию моноолов **5,6** и диолу **4** в соотношении (1:1:1) (схема 2). После выделения спиртов их суммарный выход составил около ~75%. Вместе с спиртами **4–6** образуется еще один диол, а именно бутан-1,4-диол **11**, который можно отнести к продукту окисления побочного соединения, образованного из ТГФ, 2-хлор-1,2-оксаборинана **10** (схема 3).

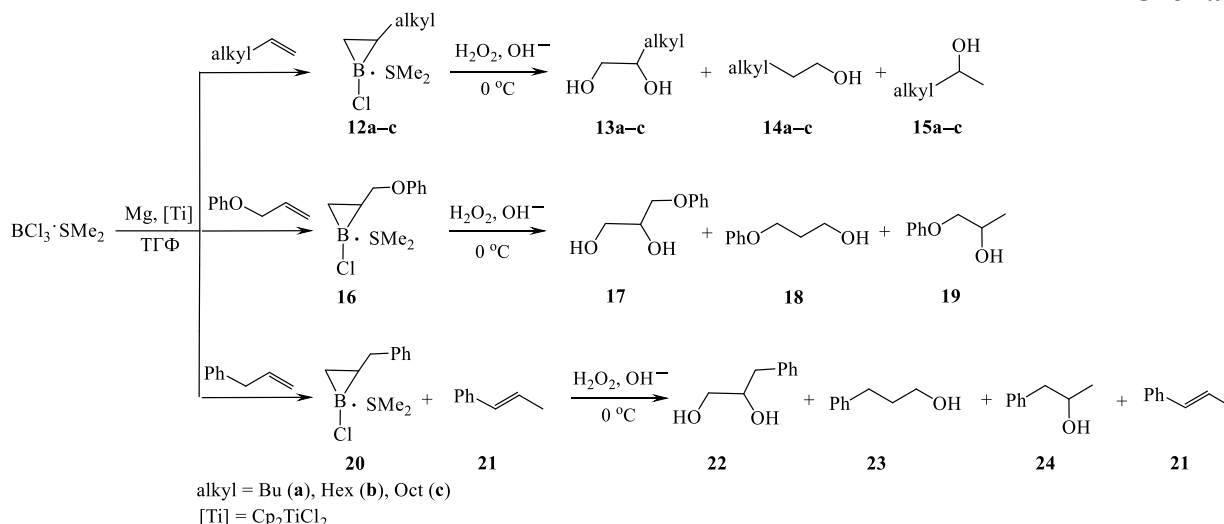
Схема 3



Для идентификации спиртов с помощью ГЖХ последние были подвергнуты обработке BSA (бис-триметилсилилацетамидом) с образованием соответствующих эфиров **7–9** (схема 2). После выделения, с применением колоночной хроматографии, эфиры были охарактеризованы с помощью спектральных данных. Наличие диола **4** и моноолов **5,6** указывало на получение целевого 1-хлор-2-фенилборирана **3**.

Полученные одномерные (1H , ^{13}C , ^{11}B ,) и двухмерные (COSY, HMBS, HSQS) данные ЯМР синтезированного соединения **3**, а также продуктов окисления последнего помогло сделать вывод, что во время реакции стирола с $BCl_3 \cdot SMe_2$ в растворителе ТГФ в присутствии катализатора Cp_2TiCl_2 образуется 1-хлор-2-фенилбориран в качестве комплекса с SMe_2 .

Для дальнейшего выяснения общего характера описанной выше реакции мы исследовали реакцию между $BCl_3 \cdot SMe_2$ и такими α -олефинами как гекс-1-ен, октен-1-ен, дец-1-ен, аллилбензол и аллилфениловый эфир в разработанных выше условиях с применением в качестве катализатора Cp_2TiCl_2 . В результате реакции с каждым олефином получили 1-хлорборираны **12a–c**, **16**, **20** с удовлетворительными выходами (схема 4). Стоит отметить, что в отличие от алифатических α -олефинов и аллилфенилового эфира реакция между аллилбензолом с $BCl_3 \cdot SMe_2$ сопровождается образованием, в разработанных условиях, наряду с целевым 2-бензил-1-хлорборираном **20** продукта изомеризации исходного аллилбензола – 1-фенилпропена **21** в соотношении 2:3, соответственно (схема 4). При обработке перекисью водорода, замещенных 1-хлорбориранов **12a–в**, **16**, **20** приводит к получению 1,2-диола **13a–c**, **17**, **22** и моноолов **14a–c**, **15a–c**, **18**, **19**, **23**, **24**. Соотношение выделенных из реакционной массы, диола и моноолов в каждом опыте составляет ~ 1:1:1.



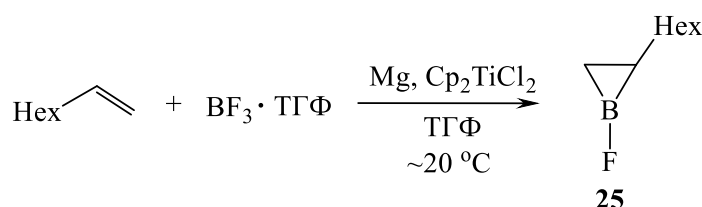
В результате нами впервые осуществлено прямое циклоборирование α -олефинов различной структуры под действием $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ в тетрагидрофуране (ТГФ) в присутствии металлического Mg и катализатора Cp_2TiCl_2 с получением ранее труднодоступных 1-хлорбориранов. Реакция имеет общий характер и может быть с успехом применена для получения замещенных бориранов различной структуры.

2. Циклоборирование α -олефинов с помощью $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$, катализируемое Cp_2TiCl_2

В продолжение этих исследований, а также с целью изучения влияния структуры исходных галогенидов бора в реакциях с α -олефиноами, с целью получения целевых бориранов, содержащих другие галогены при атоме бора. Мы принялись к изучению реакции α -олефинов с $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ с применением в качестве катализатора Cp_2TiCl_2 . В результате выполненных исследований выявили, что реакция между окт-1-еном с $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ в присутствии металлического магния (акцептор ионов хлора) и катализатора Cp_2TiCl_2 в условиях (окт-1-ен : $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$: Mg : [Ti] = 1 : 2 : 2 : 0.1, ТГФ, $\sim 20^\circ\text{C}$, 14 часов) наблюдается наиболее высокий выход целевого борирана. После упаривания растворителя из реакционной массы в токе аргона (инертная атмосфера) остаток подвергли перегонки в вакууме. В результате выделили бесцветную жидкость, которая устойчива в инертной атмосфере, но дымиться на воздухе, с т.кип. $83\text{--}87^\circ\text{C}$ (27 мм рт.ст.). Полученное соединение идентифицировали методом мультаядерной ^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F ЯМР спектроскопии. В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C выделенного борирана обнаружены сигналы, только соответствующие атомам углерода и водорода гексильного заместителя. Сигналы атомов углерода и водорода, которые находятся в борацклопропановом фрагменте (C^2H_2 , C^3H), а также C^4H_2 -группы гексильного заместителя не проявляются как при комнатной температуре, так и в интервале температур 210К–298К, что вызвано релаксационными свойствами квадрупольного ядра атома ^{11}B .¹ В спектре ЯМР ^{11}B (CDCl_3) зафиксирован уширенный сигнал от атома бора при $\delta -1.28$ м.д. Сигнал химического сдвига атома фтора выделенного борирана в спектре ЯМР ^{19}F зафиксирован при $\delta -151.5$ м.д.

На основании полученных спектральных данных полученное соединение идентифицировали как 1-фтор-2-гексилбориран **25** (схема 5).

¹ Wrackmeyer B. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 1988, 20, 61.



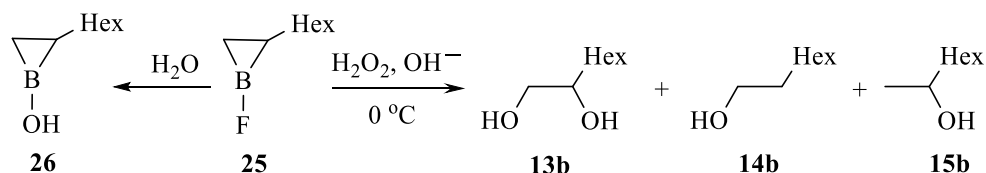
Стоит отметить, что в спектрах ЯМР ^{11}B и ^{19}F , полученного борирана **25**, наблюдаются сигналы, характерные для исходного BF_3 при $\delta_{\text{B}} -0.01$, и $\delta_{\text{F}} -155.33$ м.д. Исключить присутствие BF_3 с помощью повторных вакуумных перегонки нам не удалось. Нами был сделан вывод, что образующийся в результате реакции 1-фтор-2-гексилбориран **25** является ассоциатом $\mathbf{25} \cdot (\text{BF}_3)_n$. Образование ассоциатов связано с наличием в молекуле борирана сильно полярной связи В–F. Существование ассоциатов с BF_3 в литературном источнике² было предложено для 1-фтор-3-метилбороланов. Молекулярная масса полученного 1-фторборирана, установленная с применением метода криоскопии, и соответствует значению 258. На основе расчета это молекулярная масса соответствует борирану **25** с двумя молекулами исходного $\cdot\text{BF}_3$ (выч. 278 г/моль).

Мы идентифицировали полученный 1-фтор-2-гексилборирана **25** с помощью ЯМР, непосредственно из реакционной массы в d_8 -ТГФ. Установлено, что в растворе тетрагидрофурана химический сдвиг атома бора немного смещен в более сильное поле ($\delta_{\text{B}} -2.37$ м.д.) по сравнению с аналогичным химическим сдвигом для борирана **25** ($\delta_{\text{B}} -1.28$ м.д.), снятого в растворе CDCl_3 . Вероятно, это связано с комплексообразованием борирана **25** с тетрагидрофураном. Химический сдвиг атома бора исходного $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$, взятого в большом избытке, наблюдается при $\delta -0.28$ м.д. Сигналы, соответствующие атомам углерода и водорода гексильного заместителя, практически не изменились. В результате, нами выявлено, что спектры ЯМР, полученного в виде ассоциата $\mathbf{25} \cdot (\text{BF}_3)_n$ и идентифицированного из реакционной массы 1-фтор-2-гексилборирана **25** практически идентичны между собой.

На наряду с целевым 1-фтор-2-гексилборираном **25**, полученным в результате реакции окт-1-ена с $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ в присутствии магния и катализатора Cp_2TiCl_2 , мы также получили окт-2-ен – являющийся продуктом изомеризации исходного окт-1-ена. В литературе описано, что в присутствии комплексов на основе Ti α -олефины подвергаются изомеризации.³

Для дополнительного подтверждения структуры выделенного борирана **25** мы подвергли последний окислению с применением перекиси водорода в щелочной среде. В результате реакции были выделены диол **13b** и моноолы **14b** и **15b** в соотношении 1:1:1 (общий выход $\sim 75\%$), что указывало на наличии двух В–С связей в структуре полученного борирана **25** (схема 6). Существенным доказательством получения 1-фтор-2-гексилборирана **25** является выделение после гидролиза реакционной массы 1-гидрокси-2-гексилборирана **26** (схема 6). Метод получения гидроксипроизводных органоборанов известен в литературе как для дихлорборанов так и для борацикланов.

Схема 6



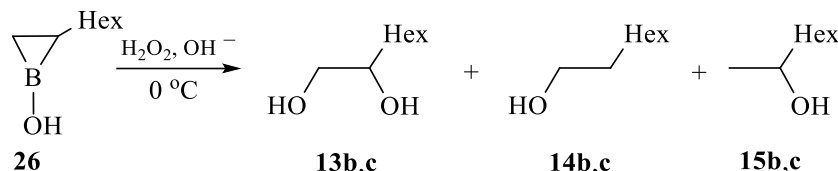
Химический сдвиг атома бора для выделенного с помощью перегонки гидроксбориранола **26** в спектрах ЯМР ^{11}B по сравнению с исходным 1-фтор-2-гексилборираном **25** ($\delta_{\text{B}} \sim -1.78$ м.д.) существенно сместился в слабое поле и проявился при $\delta_{\text{B}} \sim 32.14$ м.д. В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сигналы протонов и углеродных атомов,

² Köster R., Grassberger M.A. *Liebig's Ann. Chem.* 1968, 719, 169.

³ Isagawa K., Tatsumi K., Kogusi H., Otsuji Yo. *Chem. Lett.* 1977, 1017.

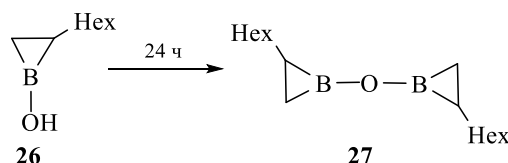
связанных с атомом бора ($B-C^2H$, C^3H_2), а также C^4H_2 не обнаружены, остальные сигналы атомов водорода и углерода соединения **26** ожидаемо наблюдаются в сильнополюной области. В ИК спектрах диагностируются полосы поглощения в области 3400 см^{-1} , что свидетельствует о наличии ОН-групп в молекулах полученных соединений. Для дополнительного подтверждения структуры **26** последние были окислены с помощью $H_2O_2/NaOH$ в соответствии с известными методами. В качестве продуктов реакции выделен соответствующий диол **13b** и моноолы **14b** **15b** (схема 7).

Схема 7



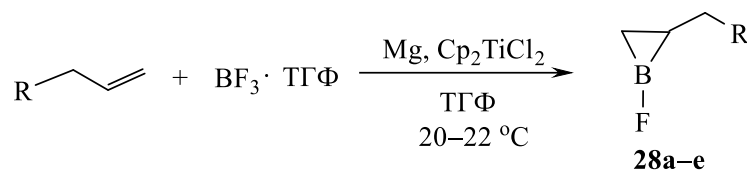
Нами обнаружено, что 1-гидроксидобориран **26** при комнатной температуре частично превращаются в соответствующий ангидрид ($B-O-B$) **27** (схема 8). При выдерживании **26** в присутствии безводного $MgSO_4$ в течение 24 часов происходит почти полная трансформация в ангидрид **27**. Сигналы атома бора в спектрах ЯМР ^{11}B для **27** смещены в более сильное поле по сравнению с исходным 1-гидроксидоборираном **26** ($\delta_B \sim 32.14$ м.д.) и проявляется в области $\delta_B \sim 18.62$ м.д. Молекулярный вес соединений **26** определяли методом криоскопии, поскольку в условиях масс-спектрометрического анализа он легко разрушается.

Схема 8



Нами было показано, что реакция циклоборирования α -олефинов носит общий характер, поскольку наряду с окт-1-еном в эту реакцию вступают такие α -олефины как гекс-1-ен, нон-1-ен, дец-1-ен, додец-1-ен и тетрадец-1-ен, которые в реакции с $BF_3 \cdot TGF$ приводят к аналогичным результатам и позволяют получать целевые борираны **28a-c** с хорошими выходами (схема 9).

Схема 9



$R = Pr$ (a), Bu (b), $Hept$ (c), Non (d), $Undec$ (e)

Таким образом, катализируемое Cp_2TiCl_2 циклоборирование алифатических α -олефинов также может быть успешно осуществлено с использованием $BF_3 \cdot TGF$ в тетрагидрофуране с получением ранее труднодоступных 1-фторбориранов.

3. Механизм каталитического циклоборирования α -олефинов хлоридом бора.

Исследование механизма трансметаллирования титанацкло-пропановых интермедиатов методом теории функционала плотности

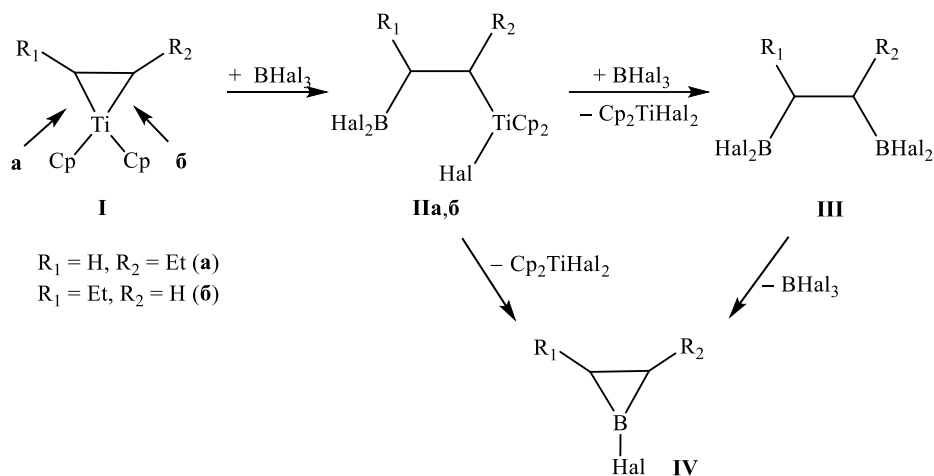
Согласно предполагаемой нами схеме механизма образования борирана (схема 1, глава 1) на первой стадии реакции в присутствии металлического Mg (акцептора ионов галогена) в тетрагидрофуране происходит образование координационно-ненасыщенного титанацена Cp_2Ti^{2+} , который, координируя молекулу α -олефина, образует промежуточные титанацклопропаны. Что известно на основе литературных источников. Следующая

стадия предполагает переметаллирование титанацклопропанового интермедиата под действием хлорида бора.

С целью теоретического обоснования предполагаемого механизма трансметаллирования образующегося *in situ* интермедиат титанацклопропана с получением борирана мы сделали DFT расчёты⁴ термодинамических и активационных параметров возможных маршрутов реакции. Ранее механизм переметаллирования атома Ti на атом В в циклических структурах не описывался.

Изучение механизма переметаллирования замещённых титанацклопропанов ведет к рассмотрению следующих стадий: 1) стадия раскрытия цикла, 2) стадия переметаллирования атома титана на атом бора, 3) стадия рециклизация, приводящая к образованию борирана (схема 10). Внедрение молекулы галогенида бора по связи Ti–C может осуществляться согласно маршрутам **а** и **б** вследствие двух возможных подходов переметаллирующего реагента.

Схема 10



Теоретически можно предположить два различных пути образования борирана: путь прямой трансформации **IIa,б** → **IV** в одну стадию, и второй путь **IIa, б** → **III** → **IV** в две стадии. Второй вариант предполагает промежуточное соединение 1,2-диборпроизводное **III** в результате реакции между **II** и еще одной молекулой исходного галогенида бора и на следующей стадии приведет к формированию целевого борирана **IV**. Схема 10 была взята нами в качестве основы для квантово-химического моделирования механизма реакции переметаллирования атома переходного металла (Ti) в титанацклопропановом интермедиате на атом В с участием хлорида бора.

Результаты расчетов поверхности потенциальной энергии выбранной реакции переметаллирования титанацклопропана с помощью BCl_3 согласно разработанному алгоритму трансформаций представлены на схеме 11 и энергетической диаграмме (рис. 1). Оптимизированные структуры переходных состояний и интермедиатов собраны на рис. 2.

Анализ полученных расчетных результатов выявил, что вклинивание молекулы BCl_3 в титанацклопропановый интермедиат **I** происходит предпочтительно по связи Ti–CH₂ в связи с меньшим энергетическим барьером. Анализ полученных расчетных активационных параметров показывает, что энергетический барьер изучаемой стадии по маршруту **а** составляет ~20 ккал/моль (20 ккал/моль является предельным значением для прохождения реакции при комнатной температуре), тогда как по маршруту **б** (подход с замещенной стороны) на 4 ккал/моль выше (Таблица 1).

⁴ метод PBE/3z, программа PRIRODA 6.0.

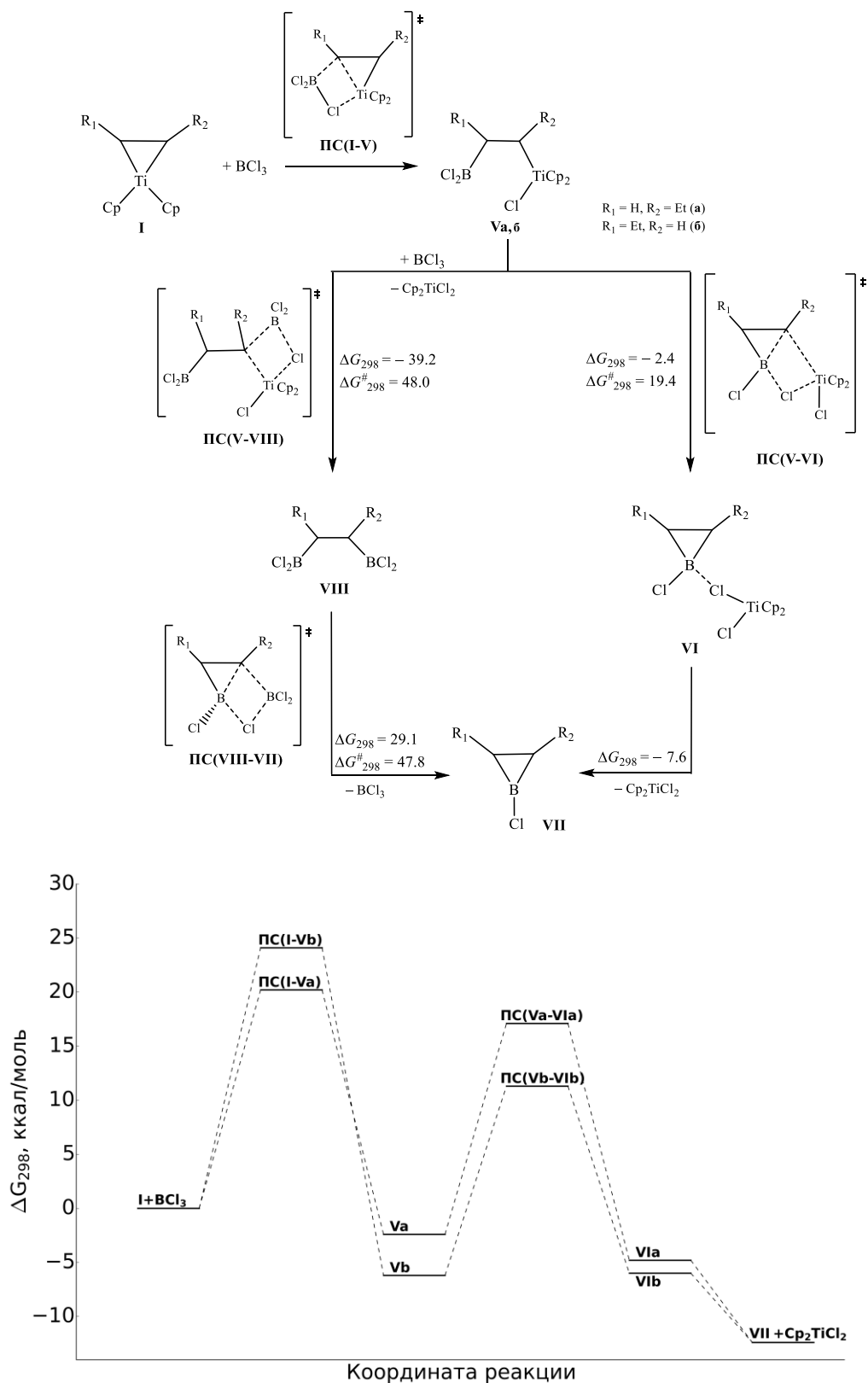


Рисунок 1. Энергетическая диаграмма реакции переметаллирования 2-этил-титанаценциклопропана с применением BCl_3 .

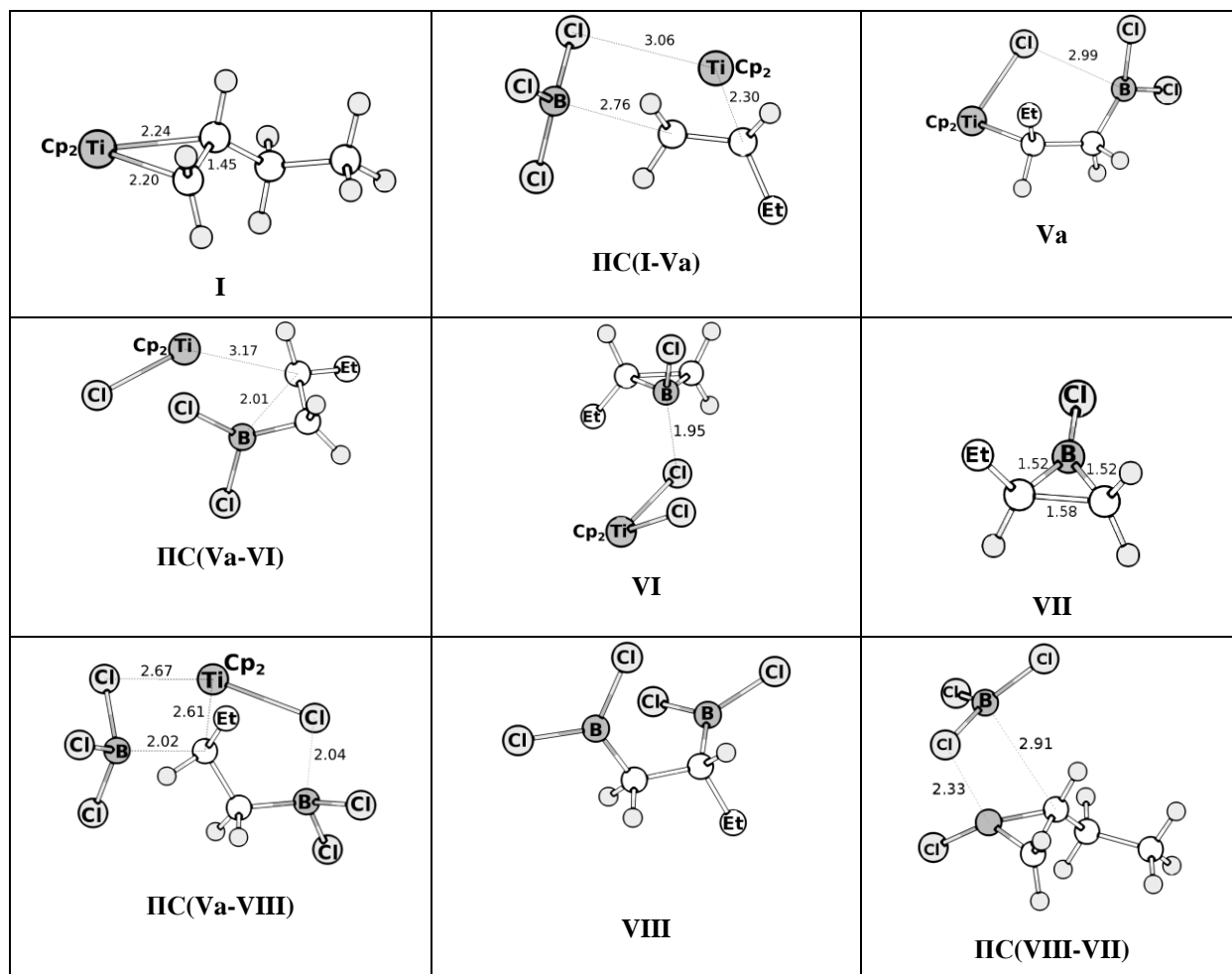


Рисунок 2. Оптимизированные структуры переходных состояний и интермедиатов для реакции переметаллирования 2-этилтитанацклопропана с применением BCl_3 . Длины связей указаны в ангстремах.

Таблица 1. Термодинамические и активационные параметры реакции каталитического циклоборирования пропена с помощью BCl_3 (H , G [kcal/Mol], S [cal/Mol·K]), рассчитанный в газовой фазе при $T=298.15\text{K}$ (PBE/3z, PRIRODA 6.0).

Реакция	ΔH^0 , kcal/Mol	ΔG^0 , kcal/Mol	ΔS^0 , kcal/Mol	ΔH^\ddagger , kcal/Mol	ΔG^\ddagger , kcal/Mol	ΔS^\ddagger , kcal/Mol
$\text{I} + \text{BCl}_3 \rightarrow \text{Va}$	-15.8	-2.4	-44.9	6.6	20.2	-45.4
$\text{I} + \text{BCl}_3 \rightarrow \text{VB}$	-18.7	-6.2	-42.1	10.9	24.1	-44.4
$\text{Va} \rightarrow \text{VIa}$	-1.1	-2.4	4.4	19.4	19.4	-0.1
$\text{VB} \rightarrow \text{VIB}$	1.0	0.1	2.8	16.1	17.4	-4.4
$\text{VIa} \rightarrow \text{VII} + \text{Cp}_2\text{TiCl}_2$	5.7	-7.6	44.5			
$\text{VIB} \rightarrow \text{VII} + \text{Cp}_2\text{TiCl}_2$	6.6	-6.4	43.3			
$\text{Va} + \text{BCl}_3 \rightarrow \text{VIII} + \text{Cp}_2\text{TiCl}_2$	-36.0	-39.2	10.5	32.6	48.0	-51.6
$\text{VB} + \text{BCl}_3 \rightarrow \text{VIII} + \text{Cp}_2\text{TiCl}_2$	-33.1	-35.4	7.7	9.7	22.3	-42.4
$\text{VIII} \rightarrow \text{VII} + \text{BCl}_3$ (a)	40.6	29.1	38.4	46.5	47.8	-4.5
$\text{VIII} \rightarrow \text{VII} + \text{BCl}_3$ (B)	40.6	29.1	38.4	46.4	47.7	-4.3

Рис. 1, показывает, что результатом первой элементарной стадии является интермедиат V, в структуре которого в 1,2-положениях находятся дихлорборный и хлортитанаценовый фрагменты. Подчеркнём, что структура образовавшегося промежуточного соединения не является циклической, так как ковалентная связь между

атомом бора и хлора ($d_{\text{расч}} = 1.78 \text{ \AA}$) значительно меньше, чем расстояния между атомами В и Сl, представленных на рис. 2 в интермедиате **V**. Но нахождение на близком расстоянии в пространстве реакционноспособных групп создает подходящие условия для внутримолекулярной трансформации в результате лигандного обмена между центральным атомом катализатора и атомом бора. Результат расчета термодинамических и активационных параметров выявил такую возможность при комнатной температуре, так как активационный барьер составляет $\Delta G_{298}^{\#} = 19.4$ ккал/моль. На следующей стадии происходит регенерация катализатора Cr_2TiCl_2 как продукт разрыва связи между бором и хлором в интермедиатном комплексе **VI** с получением целевого 1-хлор-2-этилборирана **VII** (схема 9). На схеме 9 для каждой стадии представлены значения свободной энергии Гиббса и активационные барьеры в ккал/моль для маршрута **a**.

С целью оценки термодинамических и активационных параметров элементарных стадий при реализации альтернативного пути образования 1-хлор-2-этилборирана с участием двух молекул BCl_3 через диборпроизводные интермедиаты **Va, б** \rightarrow **VIII** \rightarrow **VII** (схема 9) мы провели исследование данной реакции по маршруту **a**. Оказалось, что энергетические барьеры достаточно высоки для варианта с участием двух молекул хлорида бора. Установлено что, только процесс циклизации требует 48 ккал/моль и является энергетически невыгодным ($\Delta G_{298} = 29.1$ ккал/моль). Кроме того, аналогичное количество энергии необходимо затратить на стадию переметаллирования атома Ti на второй атом В.

Установлено что, экспериментальные данные получения 1-хлорбориранов хорошо согласуются с результатами теоретического моделирования механизма изучаемой реакции циклоборирования α -олефинов с помощью BCl_3 . Без теоретического обоснования механизма циклоборирования, вывод о получении циклического борорганического соединения (а не диборпроизводного) не является очевидным, так как продукты окисления (например, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$) будут в обоих случаях одинаковыми.

В результате нами впервые предложен механизм переметаллирования атома переходного металла на атом бора в трехчленных металлокарбо-циклах, каждая стадия в котором может существенно влиять на направление реакции. Установлено, что двухстадийный механизм изучаемой реакции переметаллирования может осуществляться даже при комнатной температуре. Первоначально атака молекулы галогенида бора с незамещенной стороны титанацклопропана приводит к раскрытию цикла, а затем происходит внутримолекулярная трансформация образовавшегося промежуточного соединения с одновременным формированием целевого 1-хлор-замещенного борирана. Возможность реализации миграции атома Сl от атома В к атому Ti в интермедиате **II** является ключевой стадией с точки зрения направления изучаемой реакции циклоборирования. Рассчитанные энергетические параметры внутримолекулярного обмена между титан- и борсодержащими сближенными в пространстве фрагментами в составе интермедиата **II** позволяют предположить, что дигалогениды бора, например RBCl_2 ($\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}$), также должны трансметаллировать титациклопропан **I** с образованием соответствующих арил(алкил)бориранов.

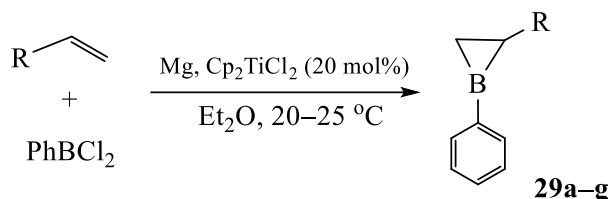
4. Катализируемое Cr_2TiCl_2 циклоборирование α -олефинов с помощью RBCl_2 ($\text{R} = \text{Ar}, \text{Alk}, \text{cyclo-Alk}$)

На основании теоретически подтвержденного механизма взаимодействия α -олефинов с хлоридом бора с получением продуктов циклоборирования, нами спрогнозировано, что в качестве переметаллирующими реагентами могут выступать наряду с BCl_3 , также и арил(алкил)дихлорбораны.

Для подтверждения нашего предположения мы исследовали реакцию PhBCl_2 с α -олефинами в присутствии Mg и катализатора Cr_2TiCl_2 . Выявлено, что PhBCl_2 успешно вступает в целевую реакцию циклоборирования α -олефинов (гекс-1-ен, окт-1-ен, дец-1-ен, стирол, орто-, мета-, пара-метилстирол) в присутствии Mg и катализатора Cr_2TiCl_2 с

образованием соответствующих 1-фенил-2-алкил(арил)бориранов **27a–g** (схема 12), которые после удаления растворителя из реакционной смеси, анализировали методом мультядерной ЯМР спектроскопии в CDCl_3 . Сигналы атома бора в спектрах ЯМР ^{11}B проявляются в области ~ 30 м.д.

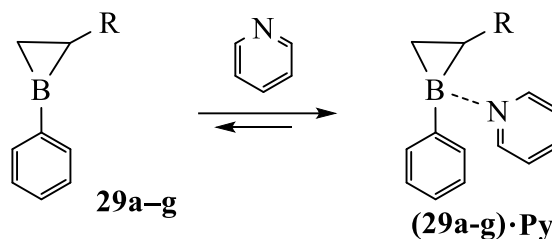
Схема 12



R = Bu (**a**), Hex (**b**), Oct (**c**), Ph (**d**), *o*-MePh (**e**), *m*-MePh (**f**), *p*-MePh (**g**)

Как выяснилось в ходе работы, полученные 1-фенилборираны **27a–g** оказались неустойчивыми соединениями и все наши попытки выделить борираны с помощью метода перегонки в индивидуальном виде были безуспешными. Известно, что ациклические и циклические БОС образуют достаточно прочные молекулярные комплексы с гетероатомными соединениями, например, с пиридином, поэтому мы ввели в полученную ранее, реакционную смесь, содержащую, по-нашему предположению, замещенный бориран эквимольное количество пиридина. Было установлено, что в спектре ЯМР ^{11}B наблюдается второй сигнал атома бора с большей интенсивностью при ~ 2 м.д., который указывал на получение молекулярного комплекса между борираном **3** и пиридином. Наличие двух сигналов указывало на существование равновесия между закомплексованным и незакомплексованным 1-фенил-2-замещенным борираном **27a–g** (схема 13).

Схема 13



Мы произвели исследование термодинамической возможности образования комплекса 1-фенил-2-этилборирана с молекулой пиридина (PBE/3z, Природа 6.0). Оказалось, что комплексообразование борирана с пиридином является термодинамически возможно, так как энергия Гибса $\Delta G = -13.2$ ккал/моль.

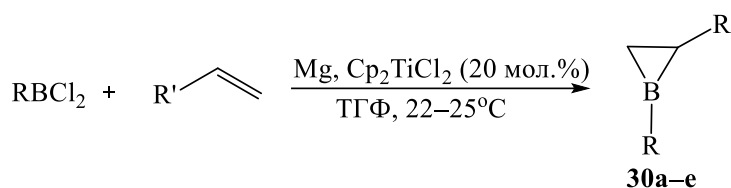
С целью выделения пиридинового комплекса из раствора реакционной массы, после предварительного вакуумирования остаток подвергли термической возгонке в вакууме. Вероятно, из-за низкой прочности комплексов **(29a–g)·Py** в условиях термической возгонки пиридиновый комплекс подвергается разрушению с образованием свободных от пиридина молекул индивидуальных бориранов **29a–g**.

Следует учесть, что спектры ЯМР выделенных в индивидуальном виде бориранов **29a–g** и полученных *in situ* комплексов в реакторе при взаимодействии α -олефинов с PhBCl_2 практически идентичны между собой. В спектре ЯМР ^{13}C для всех полученных 1-фенилбориранов сигналы атомов углерода бора-циклопропанового фрагмента не фиксируются, очевидно это связано с квадрупольным уширением от атомов бора. По этой же причине отсутствует сигнал четвертичного углеродного атома фенильного заместителя, который связан с атомом бора. В спектре ЯМР ^{13}C исходного фенилдихлорборана аналогичный сигнал также не наблюдается. В режиме низкотемпературной съёмки спектра ЯМР ^{13}C ($T = 210$ K), выполненного для бора-циклопропана **29b**, также не удалось зафиксировать эти химические сдвиги, по-видимому, из-за отсутствия конформационной подвижности трёхчленного В-содержащего цикла при комнатной температуре. Остальные сигналы фенильного заместителя в спектре

ЯМР ^{13}C бориранов **29a-g**, как и предполагалось, находятся в области sp^2 -гибридизованных атомов углерода

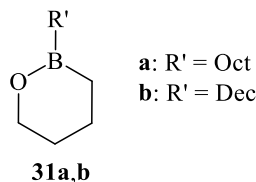
В продолжение исследования мы с целью изучения влияния структуры исходных дихлорборанов на выход и селективность получения бориранов синтезировали алкилдихлорбораны (EtBCl_2 , PentBCl_2 , HexBCl_2), арилалкилдихлорбораны ($\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{BCl}_2$, $\text{Naphth}(\text{CH}_2)_2\text{BCl}_2$), а также циклоалкилдихлорбораны (cyclo-Oct , NorbBCl_2), которые были вовлечены в реакцию циклоборирования α -олефинов. Выявлено, что во время реакции α -олефинов (окт-1-ен, дец-1-ен) с алкилдихлорборанами (EtBCl_2 , PentBCl_2 , HexBCl_2) в условиях (α -олефин: $[\text{B}]$: $[\text{Mg}]$: $[\text{Ti}]$ = 1 : 1.2 : 2 : 0.2, ТГФ, 50 °С 5ч, затем ~ 22-25 °С 16 ч) образуются 1,2-диалкилборираны **27a-e** с выходом 67–82%, которые были выделены в индивидуальном виде подвергнув остаток реакционной массы после упаривания растворителя, вакуумной перегонки и охарактеризовали спектральными и химическими методами (схема 14).

Схема 14



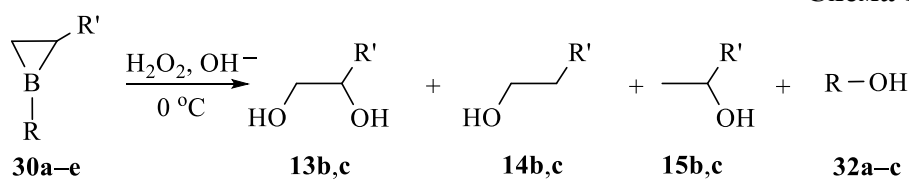
a: R = Et, R' = Hex (82%); **b:** R = Et, R' = Oct (80%); **c:** R = Pent, R' = Hex (77%)
d: R = R' = Hex (67%); **e:** R = Pent, R' = Oct (74%)

Наряду с 1,2-диалкилбориранами **30a-e** в этих условиях реакции были идентифицированы небольшие количества 2-алкил-1,2-оксаборинанов **31a,b** (10–12%). Формирование **31a,b** происходит с участием ТГФ, который используется в реакции в качестве растворителя.



Окисление 1,2-диалкилбориранов **30a-e** с помощью $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ приводит количественно к соответствующим диолам **13b,c** и моноолам **14b,c**, **15b,c** и **32a-c** в соотношении 1:1:1:3 (схема 15).

Схема 15.



a: R = Et, R' = Hex
b: R = Et, R' = Oct
c: R = Pent, R' = Hex
d: R = R' = Hex
e: R = Pent, R' = Oct

b: R' = Hex
c: R' = Oct

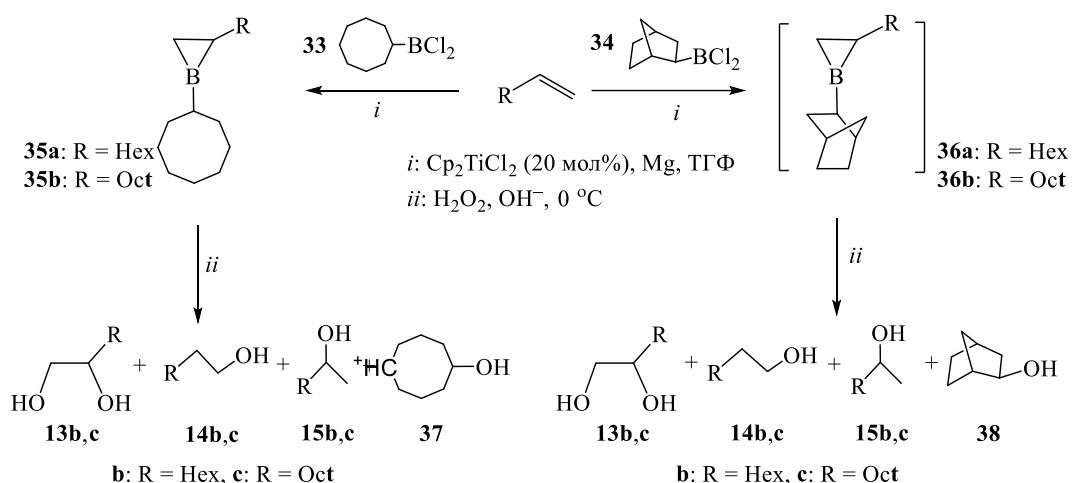
32a: R = Et
32b: R = Pent
32c: R = Hex

Следует подчеркнуть, что в отличие от катализируемого Cp_2TiCl_2 циклоборирования α -олефинов с применением в качестве борных реагентов, PhBCl_2 , а также $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ и $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$, проходящие при комнатной температуре, реакция с участием алкилдихлорборанов проходит только при нагревании до ~50 °С. Полученные экспериментальные результаты выявили, что $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{BCl}_2$, с трудом вступает в реакцию циклоборирования α -олефинов даже при нагревании (50–100 °С). Получение 1-(2-фенилэтил)-2-гексилборирана, полученного реакцией циклоборирования окт-1-ена с

$\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{BCl}_2$, подтверждали только с помощью продуктов окисления после обработки перекисью водорода (октан-1,2-диол **13b**, октан-1-ол **14b**, октан-2-ол **15b**, 2-фенилэтанол). Дихлор[1-(2-нафтил)этил]боран ($\text{Naphth}(\text{CH}_2)_2\text{BCl}_2$) в разработанных ранее условиях не приводит к получению целевых бориранов. По-видимому, низкая реакционная способность арилалкилдихлорборанов обусловлена увеличением барьера на стадии внутримолекулярной циклизации по сравнению с рассчитанным для BCl_3 (см. главу 3). Рассчитанный барьер (или энергия активации, E_a) составляет порядка 20 ккал/моль, что является предельным значением для прохождения реакций при комнатной температуре.

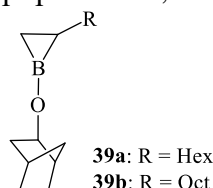
Наряду с алкилдихлорборанами и алкиларилдихлорборанами мы синтезировали моно- и бициклические дихлорбораны, а именно, циклооктилдихлорборан **33** и экзонорборнилдихлорборан **34**, которые успешно вступают в катализируемую Cp_2TiCl_2 реакцию циклоборирования α -олефинов с образованием 2-алкил-1-циклооктил(норборнил)бориранов **35a,b** и **36a,b** (схема 16). Окисление бориранов **35a,b** и **36a,b** с помощью $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ приводит к ожидаемым диолам **13b,c** и моноолам **14b,c**, **15b,c**, **37** и **38**.

Схема 16



Структура полученных и выделенных с помощью вакуумной перегонки бориранов **30a–e** и **35a,b** надежно доказана с помощью мультаядерной ЯМР ^1H , ^{13}C ^{11}B спектроскопии. В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C бориранов **30a–e** и **35a,b** сигналы атомов углерода и водорода, находящиеся в α -положении к атому бора, а также C^4H_2 -группы алкильного заместителя во 2-м положении бориранового цикла, не проявляются вследствие квадрупольного уширения от атомов бора. В спектрах ЯМР ^{11}B (CDCl_3) наблюдаются сигналы атома бора при $\delta \sim 31$ м.д., что хорошо согласуется с описанными в литературе спектральными данными для индивидуальных алкилзамещенных бориранов в CDCl_3 с трехкоординированным атомом бора.

Однако, в спектрах ЯМР ожидаемых бориранов **36a,b**, наряду с сигналами алкильного заместителя и норборнильного фрагмента наблюдаются сигналы третичного атома углерода норборнанового каркаса при $\delta_{\text{C}} 74$ м.д., свидетельствующих о внедрении атома кислорода по связи В-С при сохранении бора-циклопропанового фрагмента. Очевидно, образующиеся в условиях реакции 1-норборнил-2-алкилборираны **36a,b** очень чувствительны даже к следовым количествам кислорода воздуха, в связи с чем, после выделения целевого продукта с помощью перегонки, идентифицированы 1-(бицикло[2.2.1]гепт-2-илокси)-2-алкилборираны **39a,b**.



В продолжение изучения реакций каталитического циклоборирования непредельных соединений с целью получения аннелированных бориранов мы осуществили взаимодействие циклических олефинов (циклогептен, *цис*-циклооктен, *цис/транс*-циклододецен (*цис/транс* = 3:1), норборнен) с RBCl_2 ($\text{R} = \text{Et}$, *n*-Pent) в присутствии магния и катализатора Cp_2TiCl_2 в условиях разработанных для синтеза 1,2-диалкилбориранов (олефин: $[\text{B}]: \text{Mg}: [\text{Ti}] = 1 : 2 : 2 : 0.2$, ТГФ, 50°C 5ч, затем $\sim 22\text{--}25^\circ\text{C}$, 16 ч).

Мы предполагали, что эти реакции позволят получить аннелированные борираны **40** и **41** (рис. 3). Однако идентифицировать ожидаемые борираны после выделения продуктов реакции нам не удалось.

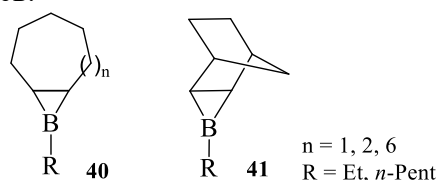
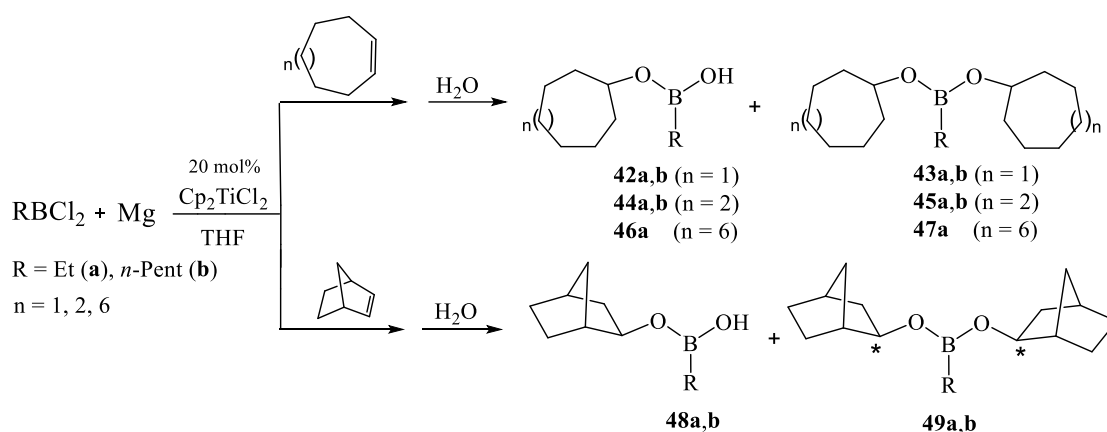


Рис. 3. Предполагаемые структуры бориранов в результате Ti-катализируемой реакции циклоборирования циклических олефинов с помощью RBCl_2

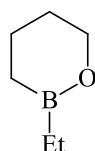
В спектрах ЯМР ^{13}C образцов реакционных масс, полученных по завершении реакций EtBCl_2 с циклическими олефинами, вместо сигналов, ожидаемых для симметричных аннелированных структур **40**, **41** (Рис. 1), наблюдается заметно большее число сигналов, что позволяет предположить образование смеси продуктов. Наличие уширенных сигналов в области 69–75 м.д., что свидетельствует о внедрении атома кислорода по связи В–С образовавшихся борсодержащих соединений.

Вероятно, образующиеся в процессе данной реакции борорганические соединения, чрезвычайно чувствительны даже к следовым количествам кислорода и влаги. Мы предположили, что добавление к реакционным массам избытка воды будет способствовать полному превращению образовавшихся борорганических соединений в кислородсодержащие борорганические соединения. Действительно, спектры ЯМР реакционных масс после обработки водой значительно упростились, что позволило нам идентифицировать образование смеси борных эфиров **42a,b** и **43a,b**, **44a,b** и **45a,b**, **46a**, **47a** и **48a,b**, **49a,b** (схема 17). В спектре ЯМР ^{11}B реакционных масс после обработки водой сигнал атома бора наблюдается в области ~ 31 м.д.

Схема 17



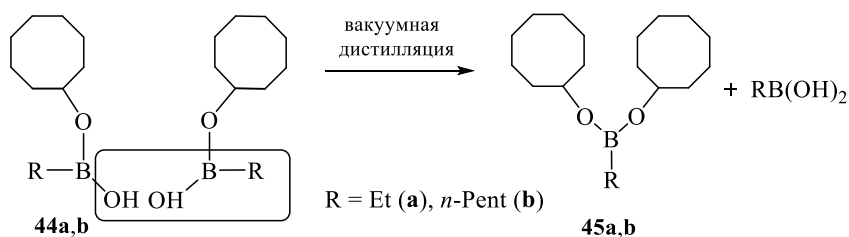
После вакуумной перегонки реакционных масс с высокими выходами (86–96%) мы выделили борные эфиры **43a,b**, **45a,b** и **49a,b**. Наименьший выход борного эфира **47a** (52%) наблюдался в Ti-катализируемой реакции между циклододеценом и EtBCl_2 . Наряду с **47a** в этой реакции наблюдается образование 2-этил-1,2-оксаборинана, образующегося, вероятно, в результате взаимодействия EtBCl_2 с ТГФ.



Наличие двух циклогептильных (циклооктильных, циклододецильных) или норборнильных фрагментов подтверждается соотношением интегральных интенсивностей сигналов алкильного (Et, *n*-Pent) и циклогептильного (циклооктильного, циклододецильного, норборнильного) фрагментов в спектрах ЯМР ^1H соединений **43a,b**, **45a,b**, **47a** и **49a,b**. Следует отметить, что в спектрах ЯМР ^{13}C для дибицикло[2.2.1]гепт-2-илалкилборонатов **45a,b** наблюдается диастереомерное расщепление ряда сигналов за счет взаимодействия двух ассиметрических центров в структуре диэфира.

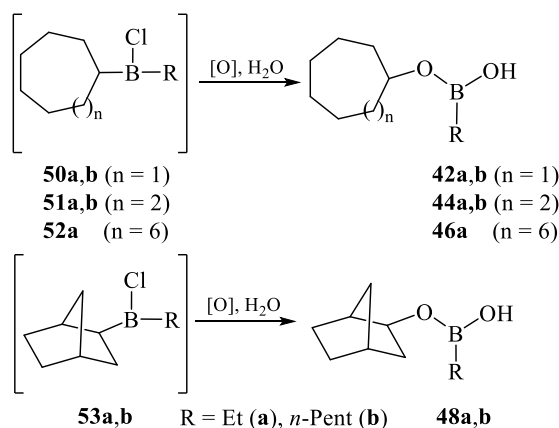
Борные диэфиры **43a,b**, **45a,b**, **47a** и **49a,b**, вероятно, являются продуктами конденсации соединений **42a,b**, **44a,b**, **46a** и **48a,b**. Предполагаемый путь образования боронатов приведен на схеме 18 на примере трансформации соединений **44a,b** в дициклооктилалкилборонаты **45a,b**.

Схема 18



Очевидно, что предшественниками производных борных кислот **42a,b**, **44a,b**, **46a** и **48a,b** являются хлор(циклооктил)алкилборонаты **50a,b**, **51a,b**, **52a** и бицикло[2.2.1]гепт-2-ил(хлор)алкилборонаты **53a,b** (схема 19), которые в результате автоокисления⁵ и гидролиза⁶, известных для борорганических соединений, трансформируются в циклогептил(циклооктил, циклододецил)алкилгидроксборонаты **42a,b**, **44a,b**, **46a** и бицикло[2.2.1]гепт-2-илалкилгидроксборонаты **48a,b**, соответственно.

Схема 19



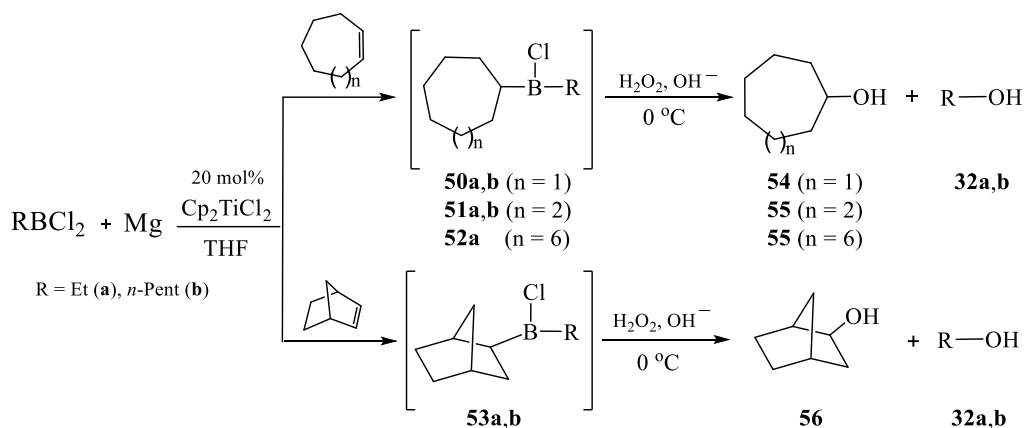
Как следует из полученных результатов, циклические олефины не образуют соответствующие борираны в реакции RBCl_2 , катализируемые Cr_2TiCl_2 . Теоретические расчеты термодинамических и активационных параметров для трансметаллирования

⁵ M.M. Midland, H.C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4069.

⁶ a) A.J. Ashe III, W. Klein, R. Rousseau, *Organometallics* 12 (1993) 3225; B) H.C. Brown, N. Ravindran, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1798.

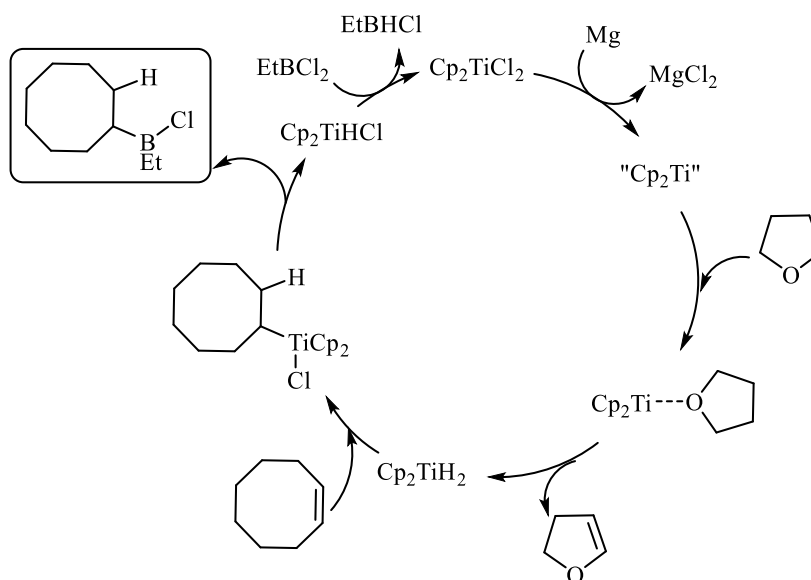
титанацклопропанового интермедиата как ключевой стадии модельной реакции между циклогексенем и EtBCl_2 в присутствии металлического магния и катализатора Cp_2TiCl_2 показали высокие активационные барьеры и термодинамическую невыгодность данного процесса. Этот вывод дополнительно подтверждается отсутствием в продуктах окисления ожидаемых диолов и образованием исключительно моноолов **54–56** после обработки реакционных масс с помощью $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ (схема 20).

Схема 20



По-видимому, в реакции между алкилдихлорборанами и циклическими олефинами участвуют другие каталитически активные Ti-содержащие интермедиаты. Мы предполагаем, что комплексы гидридов титана являются ключевыми интермедиатами в этой реакции, приводящие к продуктам гидроборирования циклоолефинов **50a,b**, **51a,b**, **52a** и **53a,b**, из которых в процессе автоокисления и гидролиза образуются борные эфиры. Вероятно, промежуточные комплексы гидрида титана являются результатом реакции между титаноценом « Cp_2Ti », образовавшимся в условиях реакции в присутствии металлического магния, и тетрагидрофураном⁷. Образующиеся в результате гидридные комплексы титана далее переметаллируются с помощью EtBCl_2 и приводят к соответствующим продуктам гидроборирования (схема 21).

Схема 21



Таким образом, нами показано, что в условиях реакции циклоборирования олефинов ациклические α -олефины превращаются в соответствующие замещенные

⁷ P. SoBota, T. Pluzinski, B. Jezowska-TrzeBiatowska, S. Rummel, *J. Organomet. Chem.* 185 (1980) 69.

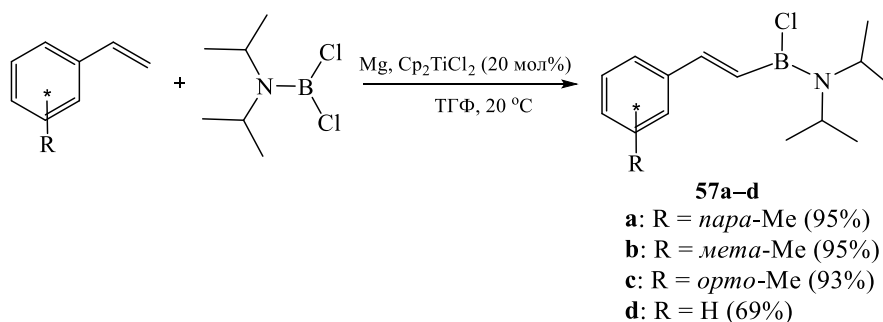
борираны, в то время как циклические олефины – в тех же условиях подвергаются реакции гидроборирования.

5. Катализируемое Cp_2TiCl_2 взаимодействие α -олефинов с аминодихлорборанами

В продолжение исследования влияния природы заместителя при атоме бора в исходных дихлорборанах RBCl_2 на направление циклоборирования олефинов мы исследовали взаимодействие ароматических и алифатических α -олефинов с дихлорборанами, содержащими в своей структуре азотсодержащие заместители. В качестве борных реагентов выбрали диизопропил- и дипропилдихлорбораны R_2NBCl_2 ($\text{R} = i\text{-Pr}, n\text{-Pr}$).

Эксперименты показали, что при взаимодействии диизопропилдихлораминборана $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$ с ароматическими α -олефинами в условиях реакции циклоборирования (олефин: $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$: Mg : $[\text{Ti}] = 1 : 1.2 : 2 : 0.2$, ТГФ, 22–25 °С, 8 часов) не наблюдается образования ожидаемых продуктов циклоборирования (*B*-аминобориранов), а вместо этого селективно образуются 1-алкенилбораны **57a–d** с выходами 69–95% (схема 22). Структура выделенных с помощью ректификации соединений **57a–d** установлена на основании анализа одномерных спектров ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{11}B , а также двумерной корреляционной ЯМР спектроскопии (COSY, HSQC, HMBC).

Схема 22



Так, например, для 1-алкенилборана **16a**, полученного на основе *para*-метилстирола, в спектре ЯМР ^1H наряду с сигналами протонов ароматического и *N*-изопропильных заместителей проявляется характеристичный сигнала винильного протона CH -группы в виде дублета дублетов при 6.79 м.д. Величина вицинальной константы спин-спинового взаимодействия протонов двойной связи $\text{CH}=\text{CH}$ для этого соединения составляет $^3J = 17.4$ Гц. Следовательно, стереохимия продукта реакции определяется трансoidalной конфигурацией двойной связи. Другая константа $^2J = 6.6$ Гц отражает взаимодействие данного протона с соседним магнитно-активным атомом бора. На этом основании сигнал при 6.79 м.д. был однозначно отнесен нами к протону винильной группы, находящейся в α -положении к атому бора, хотя сигнал sp^2 -гибридизованного атома углерода в одномерных спектрах ЯМР ^{13}C не обнаруживается за счет квадрупольной природы атома бора.

Следует отметить, что метиновые протоны двух *N*-изопропильных групп 1-алкенилборана **57a** являются магнитно-неэквивалентными. Они проявляются двумя хорошо разрешенными гептетами при $\delta_{\text{H}} = 3.40$ м.д. и $\delta_{\text{H}} = 4.16$ м.д. ($\Delta\delta = 0.76$ м.д.), что свидетельствует об отсутствии инверсии при атоме азота вследствие наличия сопряжения $\text{B}-\text{N}$ связи. В спектре ЯМР ^{11}B наблюдается сигнала атом бора $\delta_{\text{B}} = 37.0$ м.д., характерный для 1-алкенилборанов(диизопропиламино)боранов. Отнесения спектров ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{11}B , выполненные для соединений **57a–d**, близки к литературным данным для 1-алкенил(диизопропиламино)гидроборанов.

Таким образом, реакция борилирования арилолефинов проходит стереоспецифично с высокими выходами с образованием исключительно одного *транс*-изомера.

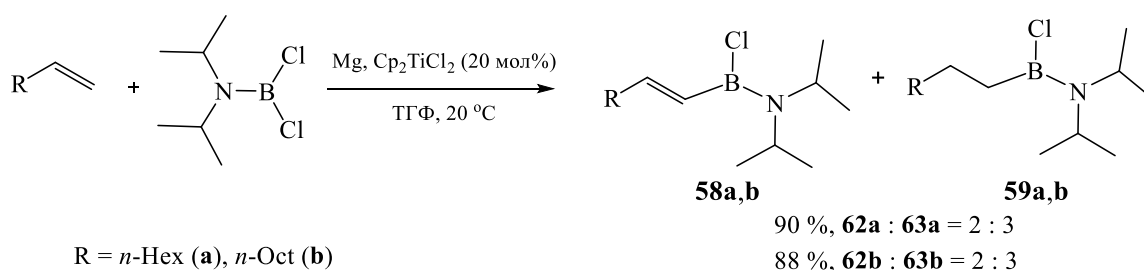
С целью изучения влияния природы исходных α -олефинов на направление реакции мы вовлекли во взаимодействие с $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$ алифатические α -олефины (окт-1-ен и дец-1-ен) под действием катализатора Cr_2TiCl_2 .

Установлено, что алифатические α -олефины в отличие от ароматических вовлекаются в реакцию боририрования не столь селективно. Анализ спектра ЯМР ^{11}B реакционной массы после окончания реакции алифатических α -олефинов с $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$ под действием катализатора Cr_2TiCl_2 показал, что наряду с сигналом в области $\delta_{\text{B}} \sim 37.0$ м.д., характеризующим наличие 1-алкенилборана, появился второй сигнал в области $\delta_{\text{B}} \sim 42.0$ м.д., который был идентифицирован как продукт гидроборирования (схема 23). В спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H реакционной смеси также наблюдается второй набор сигналов.

Спектральные отнесения для **58a,b** и **59a,b** были выполнены из полученных после ректификации фракций, состоящих из смеси продуктов боририрования и гидроборирования, обогащенных одним из перечисленных соединений.

Таким образом, при использовании в качестве исходных мономеров алифатических α -олефинов образуются как продукты боририрования **58a,b**, так и гидроборирования **59a,b** в соотношении 2:3 с общим выходом до 90% (схема 23).

Схема 23

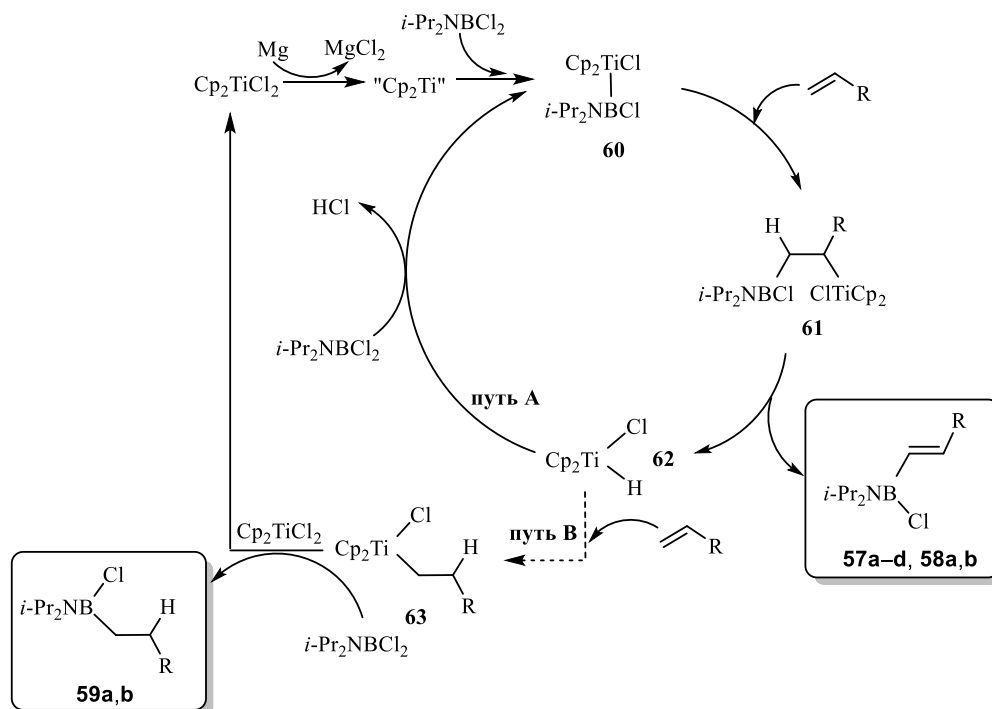


Таким образом, в выбранных условиях катализируемая Cr_2TiCl_2 реакция α -олефинов с $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$ приводит к образованию продуктов боририрования и гидроборирования исходных олефинов, в то время как алкил(циклоалкил,арил)бораны в тех же условиях образуют борираны [5,12]. Очевидно, на хемоселективность катализируемой Cr_2TiCl_2 , реакции α -олефинов с борорганическими соединениями оказывает природа исходного RBCl_2 .

С учетом имеющихся в литературе данных⁸, а также собственных экспериментальных результатов формирование продуктов боририрования и гидроборирования α -олефинов с помощью $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$ можно представить следующей вероятной схемой (схема 24). На первой стадии происходит восстановление координационно-ненасыщенного Cr_2TiCl_2 до « Cr_2Ti » под действием металлического магния. На следующей стадии исходный реагент присоединяется к « Cr_2Ti » с разрывом B-Cl связи, давая комплекс **60**. Последующее внедрение α -олефина по связи Ti-B в комплексе **60** приводит к получению комплекса **61**. Далее в результате β -гидридного переноса образуется гидридный комплекс титана **62** и 1-алкенилбораны (**57a-d**, **58a,b**). Затем гидридный комплекс титана взаимодействует с исходным дихлорбораном $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$ и через стадию восстановительного элиминирования HCl возвращается в каталитический цикл в виде интермедиата **60** (путь А).

Образовавшийся в ходе реакции гидридный комплекс титана **62** также реагирует с исходным α -олефином, превращаясь в комплекс **63**, переметаллирование которого исходным $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$ дает продукты гидроборирования **59a,b** с одновременной регенерацией исходного Cr_2TiCl_2 .

⁸ (c) Mkhaliid et al. Dalton Trans. 2008, 8, 1055–1064.



Аналогичные результаты были получены при использовании в качестве борного реагента $n\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$, однако в этом случае выходы продуктов боририрования и гидроборирирования гораздо меньше. При исследовании природы заместителя при атоме бора в исходных дихлорборанах обнаружили, что структура последних определяющим образом влияет на направление реакции. Так, установлено, что алкил(циклоалкил, арил)дихлорбораны взаимодействуют с α -олефинами в присутствии катализатора Cp_2TiCl_2 с образованием продуктов циклоборирирования, в то время как, аминоборираны в этих же условиях реакции дают продукты боририрования.

Новое направление взаимодействия α -олефинов с аминодихлорборанами R_2NBCl_2 – реакция боририрования открывает новый путь к синтезу 1-алкенилборанов, являющихся полезными интермедиатами в синтетической органической и медицинской химии [15,16], а также могут быть использованы как строительные блоки для получения новых π -сопряженных органических фотофизических и электронных устройств.

Выводы

1. Выполнена программа исследования по разработке нового одnoreакторного метода синтеза трехчленных циклических борорганических соединений – бориранов, основанного на взаимодействии α -олефинов с галогенидами бора под действием катализатора Cp_2TiCl_2 .
2. Впервые осуществлено прямое циклоборирирование α -олефинов с помощью $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ в присутствии акцептора ионов галогена – магний и катализатора Cp_2TiCl_2 с получением ранее неописанных 1-хлор-2-замещенных бориранов в составе комплекса с SMe_2 . Реакция имеет общий характер и может быть с успехом использована для получения 1-хлор-2-алкил(арил)замещенных бориранов.
3. Впервые осуществлено катализируемое Cp_2TiCl_2 циклоборирирование алифатических α -олефинов с помощью $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$ с получением ранее неописанных 1-фтор-2-замещенных бориранов в виде комплексов с BF_3 .
4. Впервые проведено квантово-химическое исследование механизма трансметаллирования титанацклопропановых интермедиатов методом теории

функционала плотности. На основе расчетных данных предложен механизм каталитического циклоборирования α -олефинов галогенидами бора.

5. Впервые осуществлено циклоборирование α -олефинов с помощью дихлорборанов RBCl_2 (EtBCl_2 , PentBCl_2 , HexBCl_2 , $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{BCl}_2$, cyclo-Oct , NorbBCl_2) под действием катализатора Cp_2TiCl_2 с получением соответствующих бориранов различной структуры.
6. Впервые показано, что циклические олефины взаимодействуют с $\text{Et}(\text{PenT})\text{BCl}_2$ под действием катализатора Cp_2TiCl_2 в присутствии металлического Mg с образованием продуктов гидроборирования, которые после гидролиза и вакуумной перегонки количественно превращаются в дициклоалкилалкилборанаты.
7. Установлено, что направление реакции α -олефинов с дихлорборанами зависит от структуры исходных дихлорборанов, а именно, аминодихлорбораны ($i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$, Pr_2NBCl_2) с α -олефинами под действием катализатора Cp_2TiCl_2 вступают в реакции боририрования с образованием 1-алкилборанов, в то время как, взаимодействие α -олефинов с RBCl_2 ($\text{R} = \text{alkyl}$, cyclo-alkyl , aryl) приводит к образованию продуктов циклоборирования – бориранов.

Материалы диссертации изложены в следующих публикациях:

1. L.I. Khusainova, L.O. Khafizova, T.V. Tyumkina, **K.S. Ryazanov**, U.M. Dzhemilev. Cp_2TiCl_2 -catalyzed cycloBoration of α -olefins with PhBCl_2 in the synthesis of 2-alkyl(aryl,Benzyl)-1-phenylBoriranes *J. Organometallic Chemistry*, **2017**, 832, 12–17. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.01.009>
2. Liliya I. Khusainova, Leila O. Khafizova, Tatyana V. Tyumkina, **Kirill S. Ryazanov**, Natalya R. Popodko, Usein M. Dzhemilev. An original one-pot approach to Boronic esters using the titanium-catalyzed reaction of cyclic olefins with alkyldichloroBoranes. *J. Organometallic Chemistry*, **2018**, 872, 8-11, <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.07.019>
3. Liliya I. Khusainova, Leila O. Khafizova, Tatyana V. Tyumkina, **Kirill S. Ryazanov**, Natalya R. Popodko, Usein M. Dzhemilev. New Boron reagents for cycloBoration of α -olefins into Boriranes under Cp_2TiCl_2 catalysis *J. Organometallic Chemistry*, **2018**, 873, 73-77. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.08.005>
4. Leila O. Khafizova, Liliya I. Khusainova, Tatyana V. Tyumkina, **Kirill S. Ryazanov**, Natalya R. Popodko, Usein M. Dzhemilev. An original catalytic synthesis of Boriran-1-ols. *Mendeleev Communications*, **2018**, 28, 577-578. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.11.003>
5. Liliya I. Khusainova, Leila O. Khafizova, **Kirill S. Ryazanov**, Tatyana V. Tyumkina, Usein M. Dzhemilev. Cp_2TiCl_2 -catalysed Borylation and hydroBoration of α -olefins with dichloro(diisopropylamino)Borane. *J. Organometallic Chemistry*, **2019**, 898, 120858. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.07.009>
6. **Рязанов К.С.**, Хусаинова Л.И., Хафизова Л.О., Тюмкина Т.В., Джемилев У.М. XX всероссийская конференция молодых ученых-химиков. Синтез 4-замещенных 2-фенил-1,3,2-диоксабороланов реакцией 2-замещенных-1-фенилбориранов с *N*-метилморфолин-*N*-оксидом. (Нижний Новгород 17-19 апреля **2017**), с. 183.
7. **Рязанов К.С.**, Хусаинова Л.И., Хафизова Л.О., Тюмкина Т.В., Джемилев У.М., III Всероссийская молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки». Посвящается памяти академика АН РБ, д.т.н., проф. Р.Н. Гимаева и д.х.н., проф. Ф.Х. Кудашевой. Синтез 2-алкил(арил)-1-пентилбориранов реакцией α -олефинов с $\text{PenTBCl}_2 \cdot \text{SMe}_2$, катализируемой Cp_2TiCl_2 , (Уфа, 17-20 мая 2017), с. 136-138.
8. **К.С. Рязанов**, Н.Р. Уразова, Л.И. Хусаинова, Л.О. Хафизова, Т.В. Тюмкина, У.М. Джемилев. Синтез и комплексообразование 1-фтор(хлор, фенил)-2-алкил(арил,бензил)бориранов. III Всероссийская молодежная конференция-школа с международным участием «Достижения химии в агропромышленном комплексе»,

- посвященная 75-летию академика АН РБ И.Б. Абдрахманова. (Уфа, 30 мая – 1 июня **2018**), с.44-48.
9. **Рязанов К.С.**, Хусаинова Л.И., Хафизова Л.О., Джемилев У.М. циклоборирование α -олефинов с помощью PNBF_2 под действием катализатора Cr_2TiCl_2 . Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды. VII Всероссийская конференция с международным участием. 19-20 апреля **2018** г. г. Чебоксары. Стр. 158
 10. Хусаинова Л.И., **Рязанов К.С.** IX молодежная конференция «Инновации в химии: достижения и перспективы 2018» Синтез бориран-1-олов реакцией 1-фтор(хлор)бориранов с водой. Апрель **2018**. Москва. Стр.714
 11. Л.И. Хусаинова, **К.С. Рязанов**, Л.О. Хафизова, У.М. Джемилев. Хемоселективность реакции α -олефинов с дихлорборанами RBCl_2 , катализируемой Cr_2TiCl_2 . V Междисциплинарная конференция «Молекулярные и Биологические аспекты Химии, Фармацевтики и Фармакологии» Судак, Крым, Российская Федерация 15-18 сентября **2019**года. Стр. 105.
 12. Хафизова Л.О., Хусаинова Л.И., **Рязанов К.С.**, Тюмкина Т.В., Джемилев У.М. Способ получения 1,2-диалкилбориранов. Патент №2017135993. опубл. 21.05.2019. Бюл. № 15.
 13. Л.О. Хафизова, Хусаинова Л.И., **Рязанов К.С.**, Тюмкина Т.В., У.М. Джемилев. Способ получения дициклоалкил(бицикло[2.2.1]гепт-2-ил)алкилборонатов. Патент РФ № 2710586. Опубл. 30.12.2019. Бюл. № 1.

