

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
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 ОЛЕФИНОВ С ГАЛОГЕНИДАМИ БОРА,
КАТАЛИЗИРУЕМОЙ Cr_2TiCl_2**

1.4.3. Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
Тулябаева Л.И.

Уфа – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР «ТРЕХЧЛЕННЫЕ БОРАЦИКЛАНЫ – БОРИРАНЫ И БОРИРЕНА. СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ»	111
1.1 Борираны и боратираны	111
1.1.1 Первые примеры синтеза бориранов	12
1.1.2 Синтез бор(ат)иранов фотоизомеризацией органоборанов.....	17
1.1.3 Синтез боратиранов реакцией [2 + 1]-циклоприсоединения непредельных соединений к бориленам [RB:].....	46
1.1.4 Синтез боратиранов реакцией двойного гидроборирования ацетиленов с помощью имидазол-2-илиденборанов	49
1.2 Борирены и боратирены	54
1.2.1 Первые примеры синтеза бориренов	54
1.2.2 Синтез бор(ат)иренов фотоизомеризацией алкинилборанов	56
1.2.3 Синтез бориренов реакцией [2+1]-циклоприсоединения ацетиленов к бориленам [RB:]	61
1.2.4 Методы синтеза бензобориренов	78
1.3 Заключение по литературному обзору	81
ГЛАВА 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	83
2.1 Циклоборирование α -олефинов с помощью $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$, катализируемое Cr_2TiCl_2	83
2.2 Циклоборирование α -олефинов с помощью $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$, катализируемое Cr_2TiCl_2	90
2.3 DFT-исследование механизма реакции переметаллирования титанацicloпропана хлоридом бора как ключевой стадии циклоборирования α -олефинов хлоридом бора, катализируемого Cr_2TiCl_2	93

2.4 Катализируемое Cr_2TiCl_2 циклоборирование олефинов с помощью RBCl_2 (R = Ar, Alk, <i>cyclo</i> -Alk)	99
2.5 Катализируемое Cr_2TiCl_2 взаимодействие α -олефинов с аминодихлорборанами.....	110
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	115
3.1 Очистка исходных реагентов и растворителей.....	115
3.2 Синтез 2-алкил(арил)-1-хлорбориранов	116
3.3 Синтез 2-алкилбориран-1-олов.....	119
3.4 Синтез 1,1'-бис(2-алкилбориран)оксидов.....	120
3.5 Общая методика синтеза 1-фтор-2-алкилбориранов.....	121
3.6 Синтез 2-алкил-1-фенилбориранов	124
3.7 Синтез 2-арил(бензил)-1-фенилбориранов.....	126
3.8 Синтез пиридиния 2-гексил-1-фенилбориран-1-ида	128
3.9 Синтез 2-гексил-1-фенилборирана в ТГФ.....	129
3.10 Синтез диметилсульфидных комплексов дихлорборанов.....	129
3.11 Синтез 1-этил-2-алкилбориранов	132
3.12 Синтез 1,2-диалкилбориранов	133
3.13 Синтез дициклоалкилборанатов	137
3.14 Синтез <i>транс</i> -1-алкенил(хлордиизопропиламино)боран.....	141
3.15 Квантовохимические расчеты.....	146
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	147
ВЫВОДЫ	148
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	150
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	152

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. На сегодняшний день химия борорганических соединений является обширной и успешно развивающейся областью науки. Гетероциклические соединения с атомами бора и углерода в цикле интересны как в теоретическом, так и практическом отношении. Повышенный интерес химиков-синтетиков к циклическим борорганическим соединениям вызван не только особенностями их строения, но и все возрастающим прикладным значением, в том числе в качестве новых лекарственных препаратов с антибактериальной, противовирусной и противогрибковой активностью, а также функциональных материалов для электроники.

Особый интерес исследователей вызывает тема химии трехчленных борсодержащих циклов – бориранов и бориренов. Интерес к этим достаточно редким соединениям обусловлен высокой внутренней энергией, связанной с угловым напряжением, природой заместителей, способных стабилизировать напряженный цикл и свойством атома бора за счет вакантной *p*-орбитали легко переходить из *sp*²- в *sp*³-гибридное состояние.

Теоретические и экспериментальные исследования химии бориранов и бориренов были начаты в конце XX века такими исследователями как Berndt, Denmark, Eisch, Schuster, Schleyer. Высокая нестабильность этих соединений при взаимодействии с кислородом воздуха или хранении при комнатной температуре чрезвычайно ограничивало исследование свойств и области их практического применения. Существенный вклад в развитие этого направления в последние 15 лет внесли работы Wang, Braunschweig, Curran, Bettinger. Были разработаны удобные для практического применения методы получения стабильных и достаточно устойчивых форм трехчленных борсодержащих циклов. К числу наиболее многообещающих результатов этих исследований следует назвать реакцию фотоизомеризации хелатированных органоборанов в соответствующие борираны, которая

открывает возможности для ее использования в области фотоуправляемых молекулярных переключателей. Интерес исследователей к химии ненасыщенных трехчленных борацикланов (бориранов) связан с возможностью практического использования их в качестве π -сопряженных борсодержащих функциональных материалов в физических устройствах.

Основные подходы к синтезу бориранов представлены реакциями фотохимической изомеризации органоборанов, [2+1]-циклоприсоединения бориленов (:B-R) к непредельным соединениям и двойного гидроборирования ацетиленов с помощью имидазол-2-илиденборанов. Однако на сегодняшний день сведения об использовании катализаторов в синтезе этих соединений в мировой литературе совершенно отсутствовали.

Учитывая практическую ценность трехчленных циклических борорганических соединений, исследование, направленное на разработку нового каталитического препаративного метода синтеза бориранов, является важной и актуальной задачей.

Цель работы. Разработка нового одnoreакторного каталитического метода синтеза замещенных бориранов, основанного на реакции α -олефинов с BX_3 ($X = F, Cl$) или RBX_2 ($R =$ алкил, циклоалкил, арил, диалкиламин, $X=Cl$) под действием катализатора Cr_2TiCl_2 в присутствии Mg (акцептор ионов галогена).

В соответствии с целью работы поставлены следующие **задачи**:

1. Разработка одnoreакторного метода синтеза 1-галоген-2-замещенных бориранов, основанного на взаимодействии α -олефинов с BX_3 ($X = Cl, F$) в присутствии катализатора Cr_2TiCl_2 и акцептора ионов галогена (металлического Mg).

2. Квантовохимическое исследование механизма реакции циклоборирования α -олефинов галогенидами бора, катализируемой Cr_2TiCl_2 , на примере взаимодействия пропена с хлоридом бора методом теории функционала плотности (DFT).

3. Разработка одnoreакторного метода синтеза 1-фенил-2-замещенных бориранов реакцией циклоборирования α -олефинов с помощью PhBCl_2 в присутствии катализатора Cp_2TiCl_2 и Mg .

4. Синтез новых реагентов RBCl_2 ($\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}, \text{Cycloalk}, \text{Alk}_2\text{NBCl}_2$) для осуществления реакций каталитического циклоборирования α -олефинов с целью разработки метода синтеза 1-алкил(арил,циклоалкил,амино)бориранов.

5. Исследование влияния природы заместителя R при атоме бора в дигалогенборанах RBCl_2 на выход и селективность образования целевых бориранов в реакциях с олефинами, катализируемых Cp_2TiCl_2 .

6. Исследование взаимодействия циклических олефинов с RBCl_2 в присутствии катализатора Cp_2TiCl_2 .

Научная новизна. Разработан новый одnoreакторный метод синтеза бориранов, основанный на взаимодействии α -олефинов с галогенидами бора BX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) или RBCl_2 ($\text{R} = \text{алкил}, \text{циклоалкил}, \text{арил}$), в присутствии катализатора Cp_2TiCl_2 и металлического Mg (акцептор ионов галогена).

Впервые взаимодействием α -олефинов с $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ (или $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$) в присутствии катализатора Cp_2TiCl_2 и Mg получены ранее неизвестные 1-хлор(фтор)-2-алкилзамещенные борираны в виде комплексов с SMe_2 (или BF_3).

Разработан эффективный метод синтеза ранее неописанных производных бориновой кислоты – 1-гидоксибориранов взаимодействием 1-фтор(хлор)-2-алкилзамещенных бориранов с H_2O .

На основе расчетов термодинамических и активационных параметров возможных маршрутов реакции методом квантовохимического DFT-исследования предложен теоретически обоснованный механизм реакции циклоборирования α -олефинов на примере взаимодействия пропена с BCl_3 катализируемого Cp_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 реакции с α -олефинами на выход и селективность образования целевых бориранов.

Разработан новый селективный метод синтеза *транс*-1-алкенилборанов взаимодействием аминодихлорборанов (*i*- Pr_2NBCl_2 и *n*- Pr_2NBCl_2) с α -олефинами.

Показано, что в отличие от ациклических α -олефинов циклические олефины вовлекаются в катализируемую $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$ реакцию с RBCl_2 ($\text{R} = \text{Et}$, *n*- Pent) с образованием продуктов гидроборирования. На основе этих реакций разработан новый метод получения дициклоалкилборанатов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработан новый эффективный каталитический метод синтеза бориранов, основанный на реакции циклоборирования олефинов с помощью галогенидов бора под действием катализатора Cr_2TiCl_2 , который позволяет синтезировать ранее неописанные и труднодоступные трехчленные борабицикланы – 1-фтор(хлор,гидрокси,алкил,циклоалкокси)-2-замещенные борираны. Разработанные в диссертационной работе методы и подходы к синтезу замещенных бориранов обладают высокой степенью новизны, широким синтетическим потенциалом и перспективны не только в лабораторной практике, но и для разработки современных медицинских препаратов, а также для создания уникальных по своим свойствам борсодержащих функциональных материалов.

Методология и методы исследования. При выполнении исследования были использованы современные методы органической и борорганической химии, металлокомплексного катализа. Выделение и очистка продуктов проводились методами перегонки, возгонки, колоночной хроматографии. Для установления строения борорганических соединений использовались физико-химические методы: одномерная (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{11}B), гомо- (COSY) и

гетероядерная (HSQC, HMBC) спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрия). Квантовохимические расчеты проводили с использованием программы Природа 6.0 на DFT уровне методом PBE (базис 3 ζ). Квантовохимические данные визуализировали с помощью программы Chemcraft.

Положения, выносимые на защиту:

1. Новая каталитическая реакция циклоборирования α -олефинов с $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ (или $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$) под действием Cr_2TiCl_2 и Mg – путь к труднодоступным 1-галогензамещенным бориранам.

2. Синтез новых циклических производных бороиновой кислоты – 1-гидроксибориранов взаимодействием 1-хлор(фтор)-2-алкилбориранов с водой.

3. Дихлорбораны 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) как эффективные реагенты Ti-катализируемого циклоборирования α -олефинов для получения 1-алки(арил,циклоалкил)бориранов.

4. Новый метод синтеза циклоалкил(хлор)алкилборанов взаимодействием циклических олефинов с RBCl_2 ($\text{R} = \text{Et}$, $n\text{-Pent}$) под действием Cr_2TiCl_2 в условиях реакции каталитического циклоборирования.

5. Оригинальный каталитический метод синтеза 1-алкенилборанов реакцией аминодихлорборанов ($i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$ и $n\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$) с α -олефинами, разработанный в условиях реакции циклоборирования.

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

Апробация результатов. Материалы, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на конференциях:

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. 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 диссертационной работы опубликовано 14 научных трудов, из них 5 статей и 1 обзор в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК и цитируемых в системах Scopus и Web of Science, а также тезисов 6 докладов на конференциях, получено 2 патента Российской Федерации.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема и содержание диссертационной работы соответствуют паспорту специальности

1.4.3. Органическая химия ВАК РФ: п. 1 (выделение и очистка новых соединений), п. 2 (открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования).

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора на тему «Трехчленные борацикланы – борираны и борирены. Синтез, свойства и перспективы применения», обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы (133 наименований). Материал диссертационной работы изложен на 171 страницах компьютерного набора (формат А4), включает 3 таблицы, 27 схем и 8 рисунков (95 схем и 4 рисунка лит. обзора).

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 искреннюю благодарность чл.-корр. РАН Джемилеву У.М. за помощь при выборе направления исследования; к.х.н., доценту Хафизовой Л.О. за приобретение ценного исследовательского опыта и помощь при обсуждении результатов исследований; к.х.н. доценту Тюмкиной Т.В. за проведение ЯМР экспериментов, квантовохимических исследований и помощь при обсуждении результатов работы.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР «ТРЕХЧЛЕННЫЕ БОРАЦИКЛАНЫ – БОРИРАНЫ И БОРИРЕНА. СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ»

Фундаментальные и прикладные исследования в области трехчленных карбо- и гетерокарбоциклов – циклопропанов, оксиранов, азиридинов, фосфиранов, тиранов и силиранов широко освещены в мировой литературе. На основе указанных классов соединений разработаны и внедрены уникальные материалы, высокоэнергетические топлива, лекарственные препараты, инактиваторы вирусов для изготовления вакцин, биорегуляторы для сельского хозяйства, эффективные смазочные материалы и другие ценные вещества. Среди указанных классов малых гетероциклов борсодержащие аналоги менее изучены.

Известные в литературе методы синтеза бориранов основаны на применении реакции фотохимической изомеризации различных по своей структуре органоборанов и реакции [2+1]-циклоприсоединения олефинов (или аренов) к генерируемым различными способами бориленам. Также заслуживает внимания новый метод получения бориранов путем двойного гидроборирования диалкилацетилендикарбоксилатов с помощью имидазол-2-илиденборанов. Их ненасыщенные аналоги – борилены получают в основном [2+1]-циклоприсоединения ацетиленов к бориленам.

В данном литературном обзоре систематизированы и обобщены методы синтеза, физико-химические свойства и перспективы применения трехчленные циклы с одним атомом бора.

1.1 Борираны и боратираны

Циклопропаны привлекают особое внимание исследователей благодаря их повышенной реакционной способности за счет раскрытия или расширения цикла. Борные аналоги циклопропанов – борираны – представляют собой трехчленные циклы, содержащие один атом бора и два атома углерода.

Среди других аналогов гетероциклических трехчленных циклических систем, например, оксиранов, азиридинов, фосфиранов, тиранов и силиранов, борираны наиболее реакционноспособны. Гетероатомы в указанных циклопропанах, за исключением кремния, оказывают значительные π -основные эффекты (π -basic effects) по отношению к атомам углерода. Примеры обратной полярности в трехчленных гетероциклах с π -кислотными атомами очень редки. Благодаря наличию электронодефицитного атома бора борираны являются единственными примерами таких насыщенных систем с π -кислотным гетероатомом в цикле, что значительно увеличивает их высокорекреационную способность по сравнению с другими аналогами циклопропанов.

Боратираны – стабилизированные с помощью оснований Льюиса борираны. Основания Льюиса, координируясь с кислотным атомом бора, понижают его высокую электрофильность, тем самым, стабилизируя эти боракарбоциклы.

1.1.1 Первые примеры синтеза бориранов

Первое упоминание о возможности образования бориранов появилось в 1973 г. в работах английского исследователя Timms P. [1]. Он предположил, что промежуточным интермедиатом при образовании борзамещенного циклогексадиена **2** в реакции пропилена с субгалогенидом бора BCl , генерируемым в вакууме при высоких температурах в газовой фазе из тригалогенида бора BCl_3 , является нестабильный борацклопропан **1** (Схема 1.1.1.1). Однако спектральные данные, подтверждающие образование в этой реакции бориранов, в работе не приводятся.

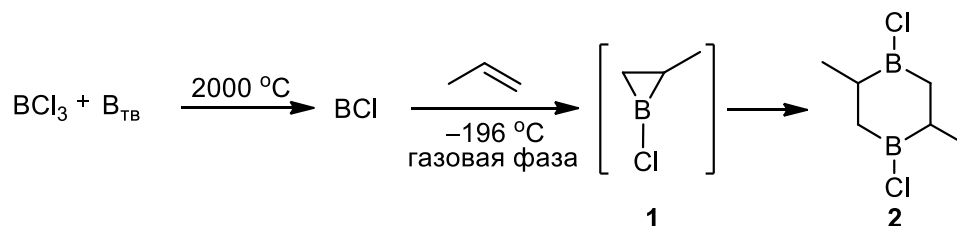


Схема 1.1.1.1 – Взаимодействие пропилена с BCl в газовой фазе

Впервые индивидуальные борираны были синтезированы и выделены немецкими исследователями Berndt Н. и Klusik А. 1983 г. [2]. Так, взаимодействием 1,1-бис(*трет*-бутилхлороборил)-2,2-бис(триметилсилил)этилена **3** со сплавом K\Na в кипящем пентане был получен бориран **4** с выходом 60% (Схема 1.1.1.2). Согласно теоретическим и экспериментальным данным образование альтернативного замещенного дибора циклопропана **5** в результате дегалогенирования соединения **3** невозможно [3, 4].

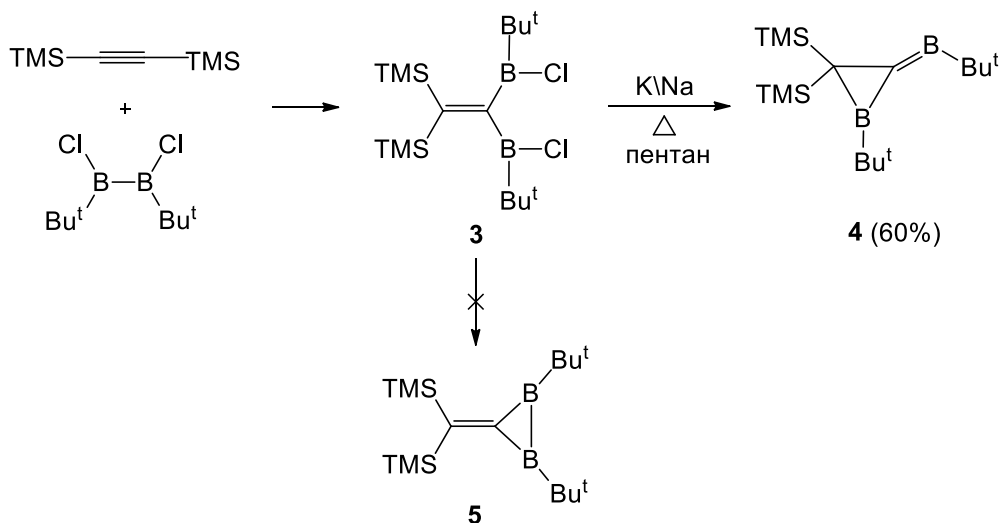


Схема 1.1.1.2 – Получение борирана **4** реакцией 1,1-бис(*трет*-бутилхлороборил)-2,2-бис(триметилсилил)этилена **3** со сплавом K\Na

Структура борирана **4** подтверждена с помощью данных ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{11}B и масс-спектрометрии. Синтез может быть осуществлен также под действием ультразвука с использованием других щелочных и щелочноземельных металлов (Li, Cs, Mg) [5]. В отсутствие кислорода и влаги бориран **4** может храниться в течение нескольких месяцев. Кроме того, он не

разрушается при нагревании до 100 °С в течение 1 часа. Стабильность этого соединения обусловлена наличием объемных триметилсилильных заместителей в структуре молекулы. При замене только одной триметилсилильной группы на метильную замещенный бориран трансформируется в димер. Позже были получены и охарактеризованы другие аналогичные по структуре борираны **6a,b** (Рисунок 1.1.1.1) [2–11].

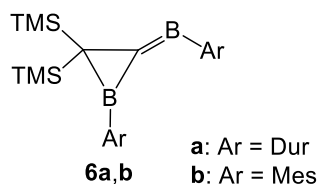


Рисунок 1.1.1.1 – В-арилзамещенные борираны **6a,b**

Взаимодействие борирана **6a** с пространственно-затрудненными ароматическими спиртами сопровождается разрывом связи В–С(TMS)₂ в борирановом цикле и образованием продуктов алкоголиза **7a,b**. [8, 9] При этом боковая двойная связь В=С сохраняется (Схема 1.1.1.3).

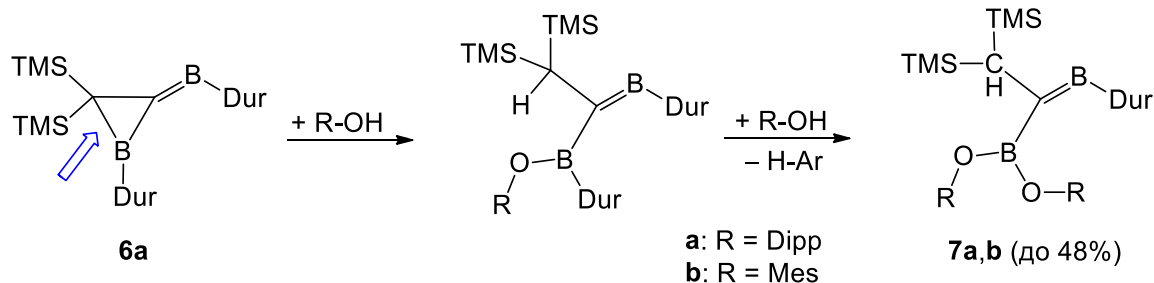


Схема 1.1.1.3 – Взаимодействие борирана **6a** со спиртами.

При взаимодействии бориранов **4** и **6a** с этилвиниловым эфиром образуются 2,3-дигидроборолы **9a,b** (Схема 1.1.1.4) [10]. Как предполагают авторы, промежуточными соединениями в этой реакции являются винилборираны **8a,b**. Соединения **9a,b** выделены в виде бесцветных кристаллов и охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа.

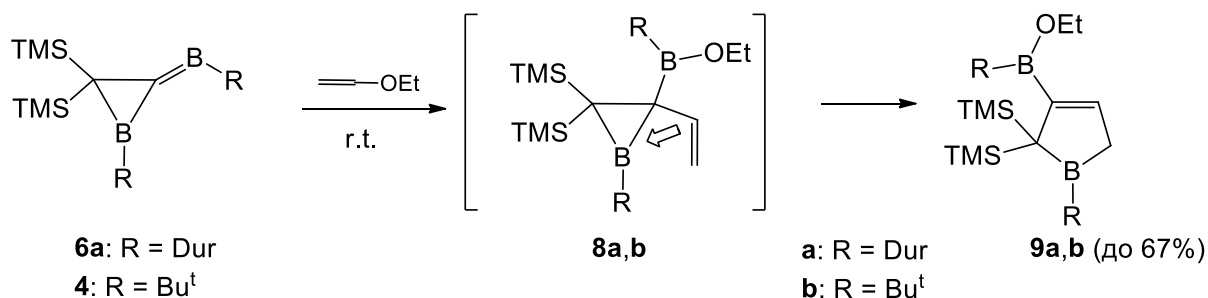


Схема 1.1.1.4 – Взаимодействие бориранов **4,6a** с этилвиниловым эфиром

Наряду с указанными выше реагентами борираны **4, 6a** взаимодействуют с $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ или HCl с образованием бориранов **10a,b** (Схема 1.1.1.5) [10]. Соединение **10b** реагирует с MeLi с образованием борирана **10c**. Структура бориранов **10a,c** доказана с помощью рентгеноструктурного анализа и ЯМР спектроскопии.

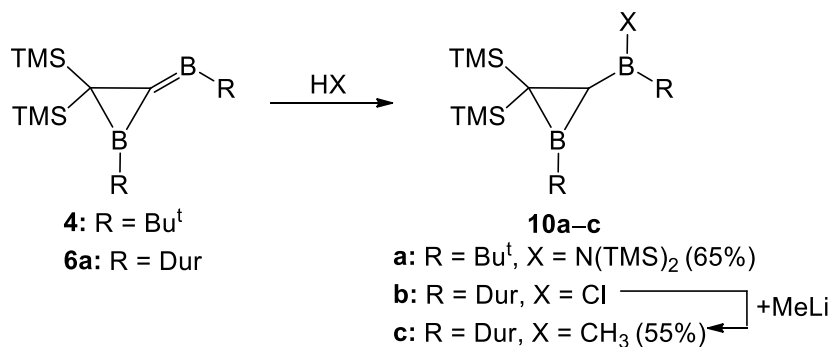


Схема 1.1.1.5 – Реакции бориранов **4, 6a** с HX (X = $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, Cl)

Кипячение борирана **10a** в хлороформе в течение 46 часов сопровождается разрывом связи C–C бориранового цикла и образованием C-бориламинометиленборана **11** (Схема 1.1.1.6) [10].

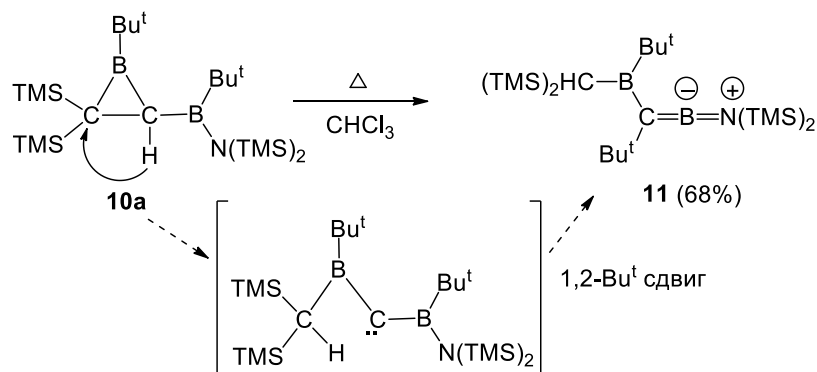


Схема 1.1.1.6 – Термическое раскрытие трехчленного цикла борирана **10a**

При кипячении борирана **10с** в толуоле в течение 4 ч в результате внутримолекулярной перегруппировки образуется 1,2,3,4-тетрагидро-1,3-диборанафталин **12** (Схема 1.1.1.7) [10].

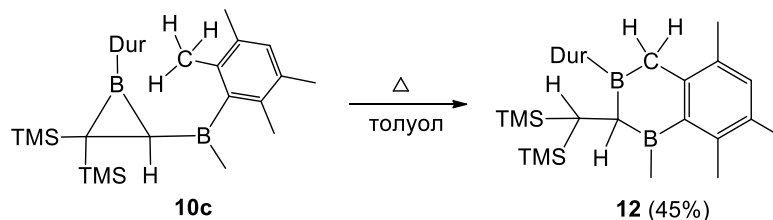


Схема 1.1.1.7 – Внутримолекулярная перегруппировка борирана **10с** при кипячении в толуоле

Выше приведены примеры синтеза бориранов с π -кислотным атомом бора в кольце. Подобные свободные борираны встречаются крайне редко, поскольку они малостабильны и легко претерпевают скелетные превращения. Одним из способов стабилизации борсодержащих гетероциклов является использование оснований Льюиса (LB) (Схема 1.1.1.8), которые при координации с кислотным атомом бора понижают его высокую электрофильность, стабилизируя боракарбоциклы.

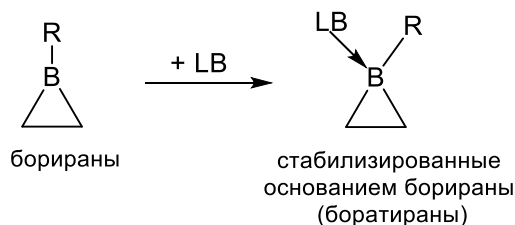


Схема 1.1.1.8 – Стабилизация борирана основанием Льюиса

Стабилизированный тетрагидрофураном борирансодержащий аддукт **16** впервые получен Berndt A. с соавт. [12] в 1992 г (Схема 1.1.1.9). В результате реакции 1,1-бис(борил)этилена **13** с $MgC_{14}H_{10} \cdot 3TGF$ (магний-антраценовая система Богдановича) образуется карбоборан **14**. Авторы предполагают, что карбоборан **14** находится в равновесии с производным борирана **15**. Из раствора тетрагидрофурана бориран был выделен в виде комплекса **16** кристаллической структуры, строение которого подтверждено с помощью рентгеноструктурного анализа.

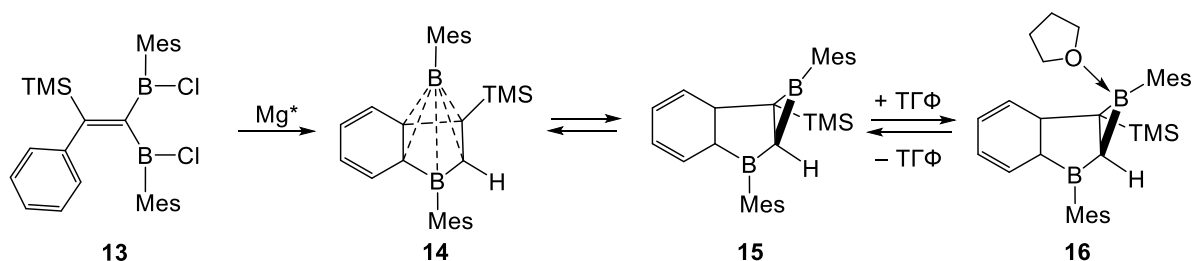


Схема 1.1.1.9 – Образование стабилизированного тетрагидрофураном борирана **16** реакцией 1,1-бис(борил)этилена с $\text{MgC}_{14}\text{H}_{10} \cdot 3\text{ТГФ}$

1.1.2 Синтез бор(ат)иранов фотоизомеризацией органоборанов

Впервые синтез стабилизированных основаниями бориранов в виде аддуктов с пиридином и (*S*)-никотином путем фотооблучения боратов осуществил в 1991 г. Denmark с соавт. [13] Так, в результате фотооблучения пиридината дифенил(*E*)-2-фенилэтинил)бора **17** в ТГФ был получен пиридинат *транс*-1,2,3-трифенилборирана **18**, выделенный в виде кристаллов красно-желтого цвета с выходом 58% (схема 1.1.2.10).

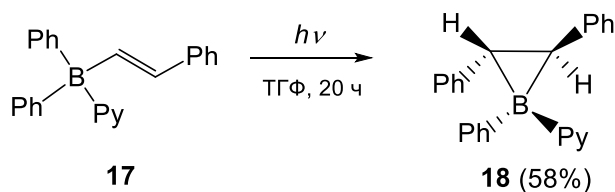


Схема 1.1.2.10 – Синтез пиридината *транс*-1,2,3-трифенилборирана **18**

Облучение хирального борана **19** приводит к смеси диастереомеров комплексов борирана **20a** и **20a'** (1:1) (Схема 1.1.2.11). Диастереомер **20a** выделен путем перекристаллизации из толуола, а его абсолютная конфигурация (*2S,3S*) подтверждена с помощью рентгеноструктурного анализа.

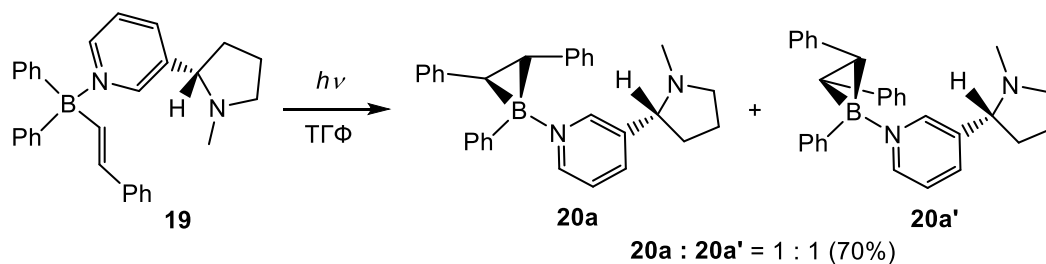


Схема 1.1.2.11 – Образование диастереомерных никотиновых комплексов
борирана **20a** и **20a'**

(*S*)-Никотиновый аддукт борирана **20a** в растворе пиридина при повышенной температуре может трансформироваться в пиридиновый аддукт **18**. Так, при нагревании **20a** в пиридине в запаянной ампуле при 100 °С в течение 3 дней (или при 150 °С в течение получаса) образуется пиридинат борирана **18** с выходами (после перекристаллизации) 35–45%. В процессе лигандного обмена борирановый цикл сохраняет свою конфигурацию.

Окислением **18** и **20a** с помощью *мета*-хлорнадбензойной кислоты получен соответствующий спирт (*S*)-(+)-**21** с сохранением (100%) конфигурации гидроксильной группы (Схема 1.1.2.12).

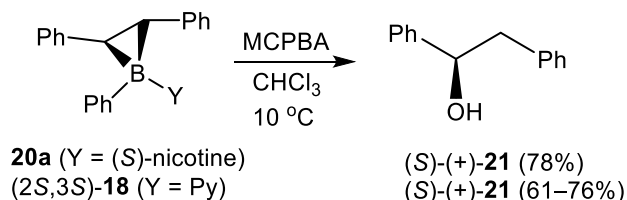


Схема 1.1.2.12 – Окисление 1,2,3-трифенилборатиранов **20a** и **18**

Авторы работ [14–17] внесли вклад в исследования фотохимических превращений с использованием аммониевых солей боратов, приводящих к получению соответствующих боратиранов. Под действием УФ-облучения из аммониевой соли (*пара*-бифенилил)трифенилбората) **22** в растворе сухого ацетонитрила при 0 °С за 2 часа образуется аннелированный бориран – 2,5,7,7-тетрафенил-7-боратабицикло[4.1.0]гепта-2,4-диен **23**, который выделен в виде кристаллов красного цвета и охарактеризован с помощью

данных ЯМР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (Схема 1.1.2.13).

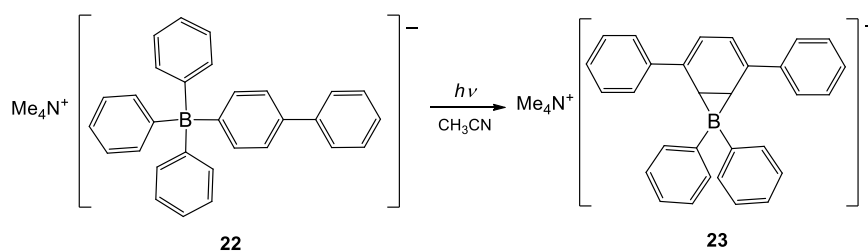


Схема 1.1.2.13 – Фотоизомеризация бората **22** в боратаноркарадиен **23**

При облучении бората **22** необходимо использовать сухой ацетонитрил, не содержащий следов кислорода. В противном случае образуется смесь бифенила и *para*-трифенила (Схема 1.1.2.14) [17].

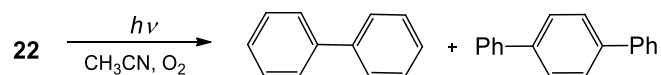


Схема 1.1.2.14 – Фотохимическая трансформация бората **22** в присутствии кислорода

Фотооблучением аммониевой соли трифенилстерилбората **24** получен *транс*-1,1,2,3-тетрафенилборатиран **25** в виде соответствующей соли (Схема 1.1.2.15) [18, 19].

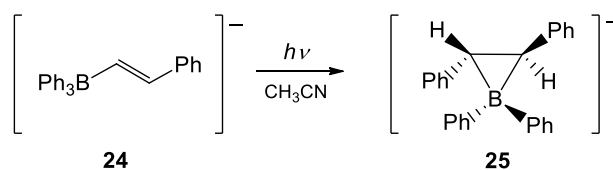


Схема 1.1.2.15 – Фотохимическая трансформация трифенилстерилбората **24** в *транс*-1,1,2,3-тетрафенилборатиран **25**

Тетраметиламмониевая соль боратирана **25** не образует стабильных для рентгеноструктурного анализа кристаллов. Для этой цели были получены тетрабутиламмониевая или тетрафениларсониевая соли боратирана **25** в виде бесцветных и стабильных кристаллов.

Взаимодействием боратирана **25** с кислородом в растворе ацетонитрила получена смесь продуктов, состоящая из боратолана **27** (20%), *транс*-стильбеноксида **28** (45%) и следовых количеств *транс*-стильбена (5%) (Схема 1.1.2.16). Предположительно, эти соединения образуются из интермедиатного пероксидборолана **26** [18, 19].

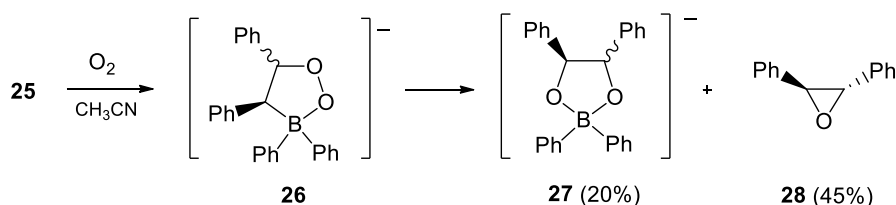


Схема 1.1.2.16 – Окисление *транс*-1,1,2,3-тетрафенилборатирана **25**

Аналогично аммониевой соли трифенилстерилбората **24** при облучении цезиевой соли фенил(*транс*-стерил)диметилбората **29** в растворе ТГФ образуется *В,В*-диметил-2,3-дифенилборатиран **30**, который был идентифицирован лишь по продукту дейтеролиза **31** (Схема 1.1.2.17) [19].

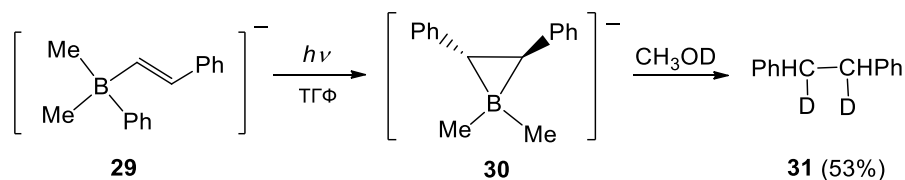


Схема 1.1.2.17 – Фотооблучение цезиевой соли фенил(*транс*-стерил)диметилбората **29**

Группой канадских ученых под руководством профессора Wang S. осуществлен синтез боратиранов УФ-облучением димезитилборанов, хелатированных различными биарильными группами [20–22]. В результате изомеризации под действием УФ-облучения *N,C*-хелатированных димезитилборанов типа $B(prr)Mes_2$ (prr = 2-фенилпиридил, Mes = мезитил) образуются боратираны, построенные из нескольких сочлененных колец. Например, фотооблучением (365 нм) мезитилборанов **32a–f** в инертной атмосфере получены производные боратирана – боратаноркарадиены **33a–f** (Схема 1.1.2.18). Важно, что *N,C*-хелаты играют ключевую роль в

обеспечении процесса изомеризации, который включает разрушение/формирование В–С и С–С связей и сопровождается изменением цвета образующихся соединений.

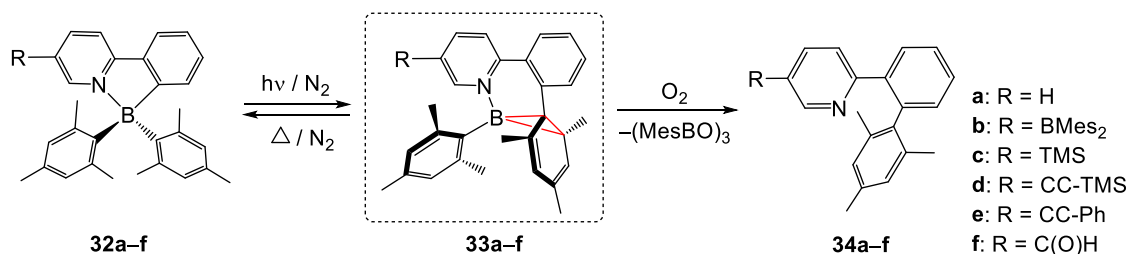


Схема 1.1.2.18 – Обратимая фотоизомеризация димезитилборанов **32a-f**

Полученные соединения являются первым примером фотохромных систем с «переключением» исключительно на борном центре. Повышенный интерес к таким соединениям обусловлен перспективами их использования в молекулярной электронике и фотонике [23]. Однако высокая чувствительность этих соединений к кислороду ограничивает их использование в электронных устройствах. Так, в присутствии кислорода борацикланы **33a-f** достаточно быстро разрушаются до соответствующих соединений **34a-f** и $(MesBO)_3$ (Схема 1.1.2.18).

Для исследования влияния нескольких фотохромных центров бора в молекуле на возможность одновременной фотоизомеризации [24, 25] были синтезированы новые π -сопряженные ди-, три- и полибораны. Исследование показало, что изомеризация одного хромофора предотвращает изомеризацию других. Процесс фотоизомеризации контролировали с помощью ЯМР 1H спектроскопии, флуоресцентной и УФ-спектроскопии.

Так, при облучении *бис*-борана **35** [24], содержащего два разделенных диацетиленовым мостиком борановых фрагмента, изомеризуется до *моно*-боратирана **36** (Схема 1.1.2.19).

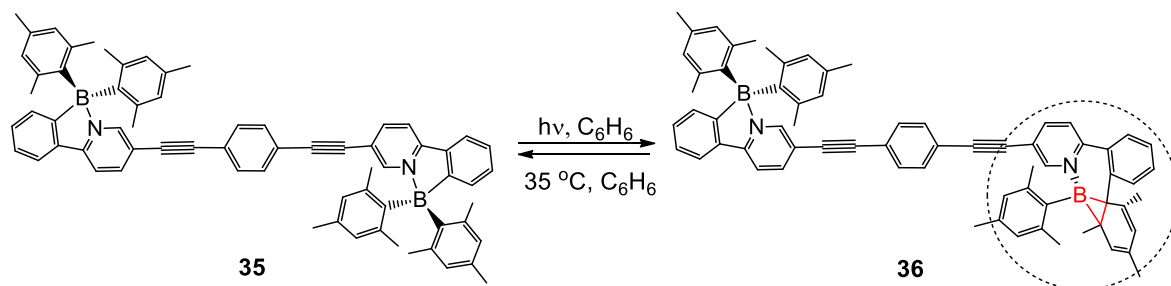


Схема 1.1.2.19 – Обратимая фотоизомеризация *бис*-борана **35**

Бис-боран **37**, содержащий кремниевый мостик в качестве спейсера, также изомеризуется в *моно*-боратиран **38** (Схема 1.1.2.20).

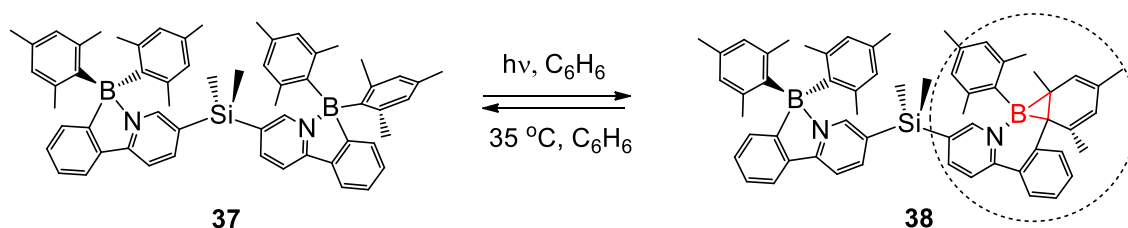


Схема 1.1.2.20 – Обратимая фотоизомеризация *бис*-борана **37**

В аналогичных условиях на основе триборана **39** получен боратиран **40**, тоже содержащий только один боратирановый фрагмент (Схема 1.1.2.21) [24].

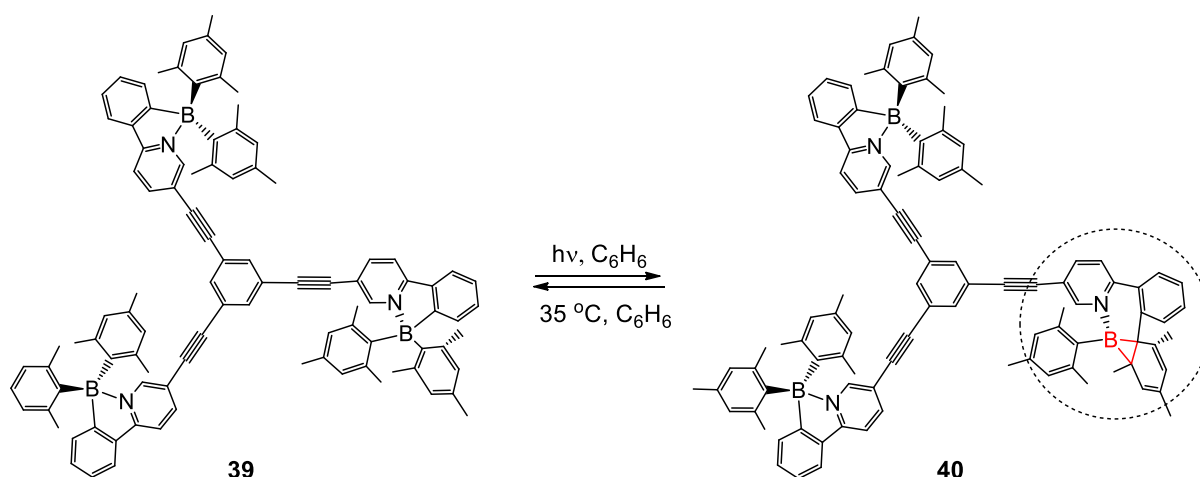


Схема 1.1.2.21 – Обратимая фотоизомеризация триборана **39** в *моно*-боратиран **40**

Увеличение длительности облучения не приводит к повышению числа боратирановых фрагментов. Аналогично ди- и триборанам при облучении

гексаборана **41** только одна борановая группа в структуре молекулы подвергается фотоизомеризации с образованием соединения **42** (Схема 1.1.2.22).

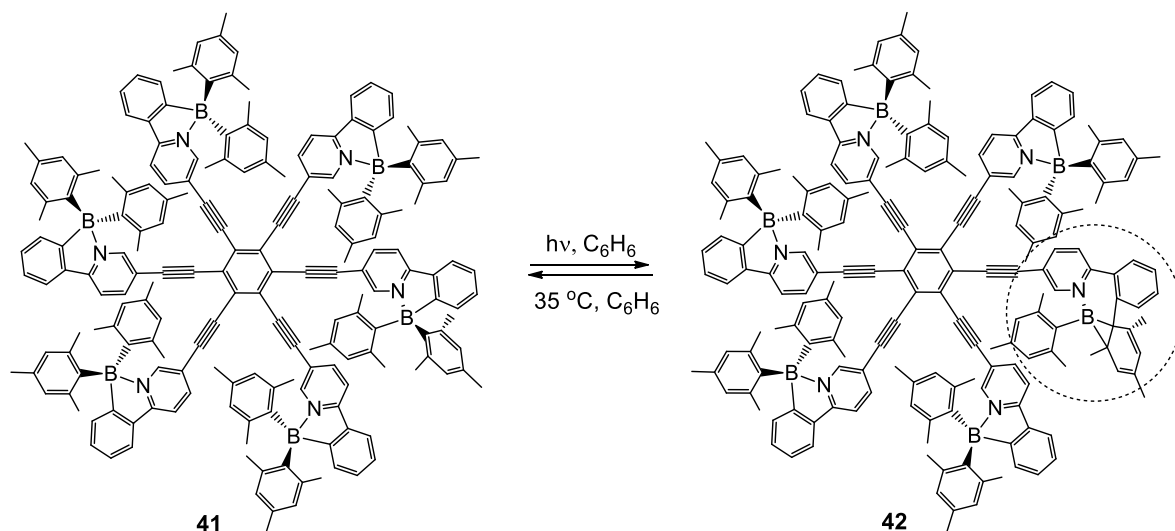


Схема 1.1.2.22 – Обратимая фотоизомеризация гексаборана **41** в моноборатиран **42**

Кроме того, авторы обнаружили, что полибораны соединения при УФ-облучении изомеризуются быстрее моноборанов. Этот результат можно объяснить «эффектом антенны» [26], когда множественные хромофоры бора «собирают» больше фотонов при заданной концентрации, что ускоряет процесс фотоизомеризации за счет внутримолекулярного переноса энергии с образованием боратиранового фрагмента.

При изучении фотохромных свойств *N,C*-хелатных четырехкоординированных соединений бора, которые содержат фрагмент $B(\text{pru})\text{Mes}_2$, синтезированы [27] новые фотохромные соединения с двумя линейно сопряженными 2-фенилпиридильными звеньями. Так, боран **43** под воздействием фотооблучения обратимо изомеризуется в боратиран **44** с высоким квантовым выходом (Схема 1.1.2.23).

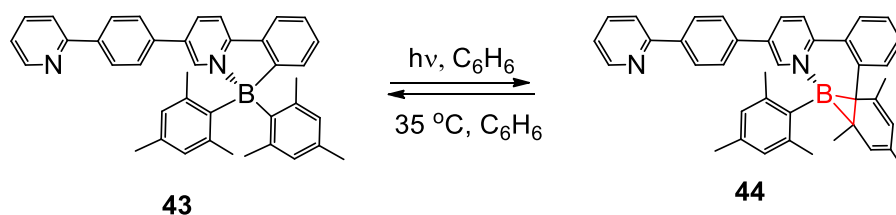


Схема 1.1.2.23 – Обратимая фотоизомеризация борана **43** в боратиран **44**

Для оценки влияния ковалентно-связанного иона переходного металла на фотохромные свойства этих соединений на основе борана **43** были синтезированы циклометаллированные *N,C*-хелаты платины (II) **45** и **47a,b** [27]. С помощью спектральных методов установлено, что хромофорный фрагмент $\text{B}(\text{pru})\text{Mes}_2$ во всех трех соединениях (**45** и **47a,b**) подвергается фотоизомеризации с образованием боратирансодержащих аддуктов **46** и **48a,b** аналогично соединению **43**, но с существенно меньшим квантовым выходом (Схема 1.1.2.24).

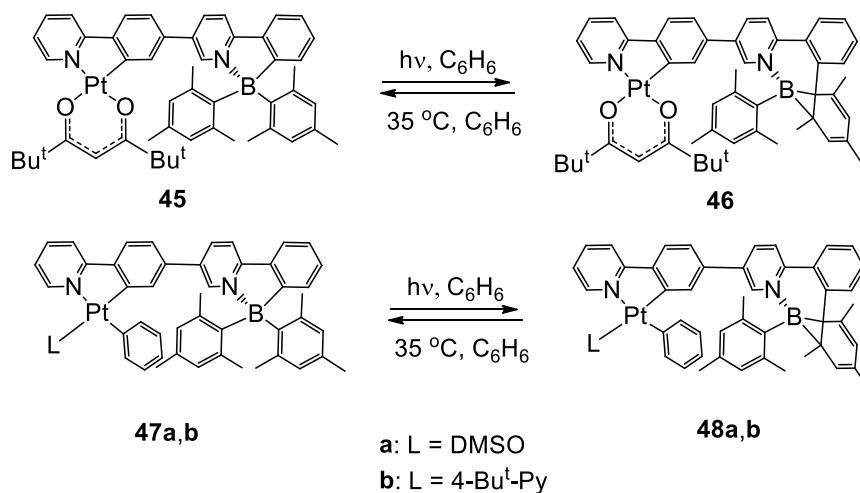


Схема 1.1.2.24 – Фотоизомеризация боранов **45**, **47a,b** в соответствующие боратираны **46**, **48a,b**

В присутствии кислорода боратиран **44** подвергается процессу деборирования, образуя соединение **49** и тримезитилбороксин **50** (Схема 1.1.2.25).

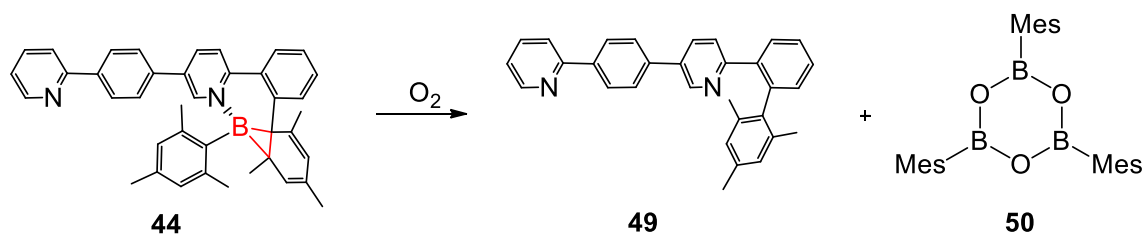


Схема 1.1.2.25 – Деборирование борирана **44** в присутствии кислорода

При УФ-облучении (365 нм) фотохромные *N,C*-хелатные органобораны **51a–c** с бензофурильным, бензотиенильным или *N*-фенилиндолильным фрагментами [28,29] изомеризуются в соответствующие боратираны **52a–c** (Схема 1.1.2.26), что сопровождается изменением цвета образующихся соединений от светло-желтого до темно-синего или зеленого.

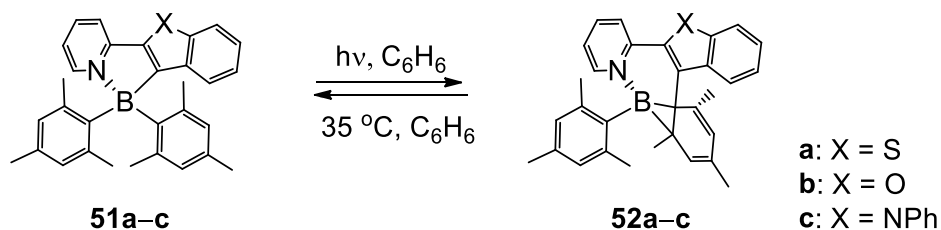


Схема 1.1.2.26 – Фотоизомеризация боранов **51a–c** с бензофурильным, бензотиенильным или *N*-фенилиндолильным фрагментами

Впервые для одного из синтезированных боратиранов, а именно для соединения **52c**, были получены стабильные монокристаллы, что позволило установить его структуру с помощью метода РСА, а также дополнительно подтвердить полученные ранее с помощью ЯМР спектроскопии и расчетных компьютерных данных сведения о формировании боратиранового фрагмента в структуре этих соединений.

В продолжение этих исследований авторами [30] синтезирован ряд *N,C*-хелатированных моно- и диборанов **53–57** (Рисунок 1.1.2.2), содержащих в своей структуре один или два тиенильных фрагмента.

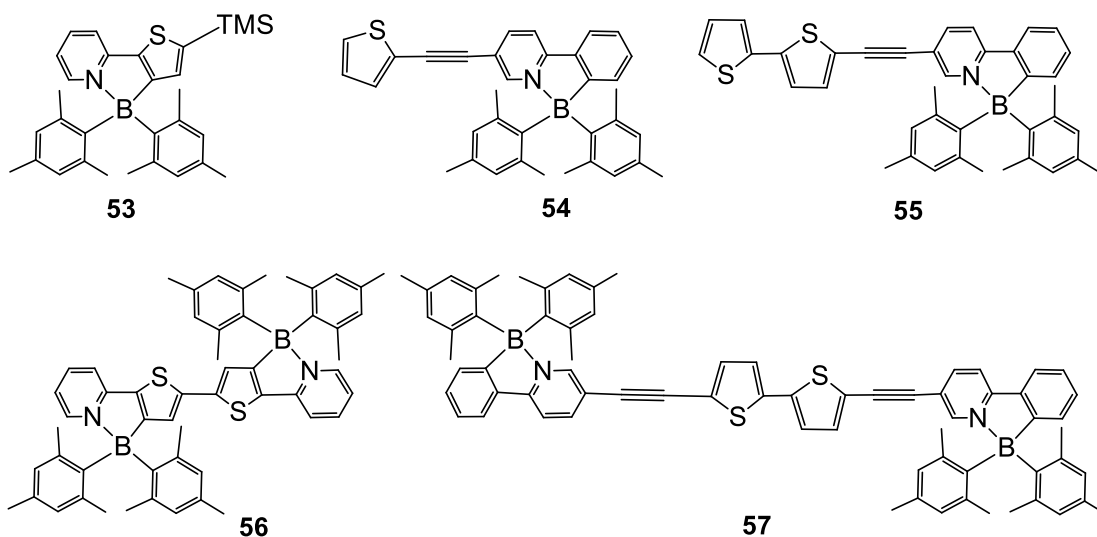


Рисунок 1.1.2.2 – Моно- и дибораны **53–57** с тиенильными фрагментами

Как выяснилось, только монотиенильные бораны **53**, **54** обратимо фотоизомеризуются до боратиранов **58**, **59** (Схема 1.1.2.27).

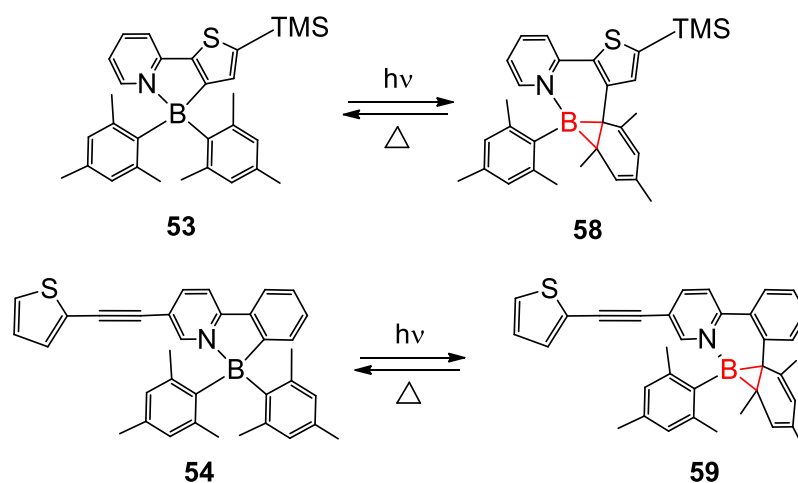


Схема 1.1.2.27 – Фотоизомеризация монотиенильных боранов **53**, **54** в боратираны **58**, **59**

Изомеризация борана **54** проходит с гораздо меньшим квантовым выходом по сравнению с соответствующим превращением борана **53** и трансформацией соединения **32а**, описанной в работе [20]. Такое поведение указанных боранов может быть следствием увеличения системы π -сопряжения в хелате **54** по сравнению с соединениями **53** и **32а**. Методом спектроскопии ЯМР показано, что фотоизомеризация боранов **53** и **54** в соответствующие боратираны **58** и **59** полностью термически обратима [30].

Обнаружено, что *N,C*-хелатные монобораны и дибораны **55–57**, содержащие в своей структуре дитиенильный фрагмент, проявляют повышенную устойчивость к фотооблучению. Согласно данным флуоресценции и квантово-химических расчетов методом нестационарной теории функционала плотности (TD-DFT) показано, что введение в молекулу дополнительного дитиенильного звена вызывает появление новых фотофизических каналов дезактивации поглощенной энергии – флуоресценции и переноса заряда, которые конкурируют с процессом фотоизомеризации.

N,C-Хелатные димезитилбораны **60a–c** с бензотиазолильным (**a**), бензоксазолильным (**b**), бензимидазолильным (**c**) фрагментами под действием УФ-облучения изомеризуются в соответствующие боратираны **61a–c** (Схема 1.1.2.28), при изучении термических превращений которых получены интересные результаты [31].

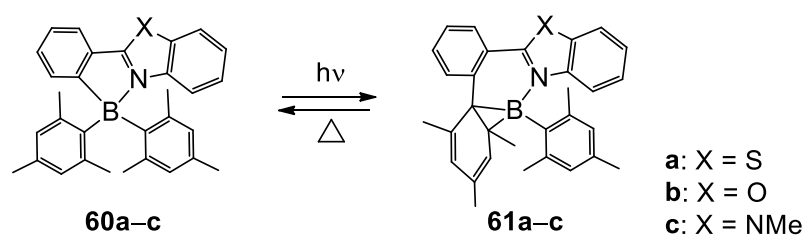


Схема 1.1.2.28 – Фотоизомеризация димезитилборанов **60a–c** в боратираны **61a–c**

Так, при нагревании боратираны **61a–c** претерпевают мультиструктурные преобразования и последовательно продуцируют изомеры **A**, **B** и **C** (Схема 1.1.2.29). Образованию изомера **A** способствует довольно редкий термический внутримолекулярный перенос протона от метильной группы мезитильного фрагмента с одновременным восстановлением азольного цикла. В дальнейшем за счет сдвига 1,3-борильной группы изомер **A** превращается в изомер **B**. Примечательно, что изомер **B** может быть количественно преобразован путем нагрева в его диастереомер **C**, а последний может быть обратно превращен в изомер **B** при УФ-облучении

(300 нм). Структура изомеров **B** и **C** была установлена методами ЯМР-спектроскопии и РСА. Механистические пути этих трансформаций установлены с помощью DFT и TD-DFT расчетов [31].

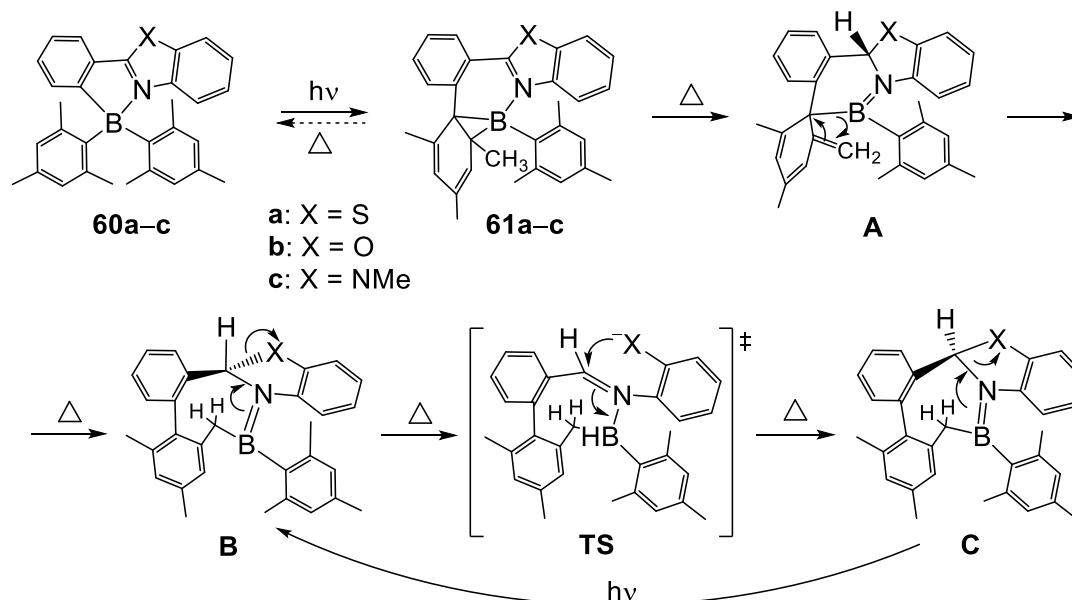


Схема 1.1.2.29 – Схема термических превращений боратиранов **61a-c**

Впервые трициклические 1,2-азаборатабисноркадиены **63a,b**, содержащие в своей структуре борирановые фрагменты, получены фотоизомеризацией *N*-метил-2-фенилимидазолил-хелатированных димезитилборанов **62a,b** (Схема 1.1.2.30). [32] Дальнейшее их облучение при 350 нм, сопровождающееся отчетливым изменением цвета, приводит к образованию изомеров 1,2-азаборабензотропилиденов **64a,b**. Соединения **64a,b** содержат сопряженное алкилиденборановое звено и при температуре 80 °С могут быть полностью превращены в соединения **63a,b**, а при 110 °С – в исходные бораны **62a,b**.

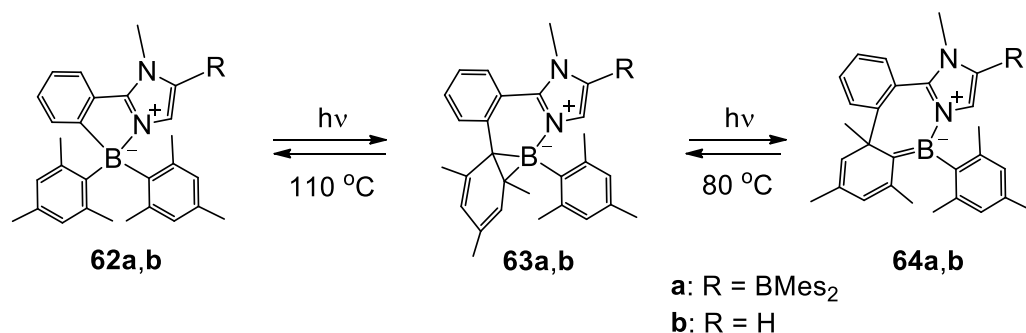


Схема 1.1.2.30 – Последовательная фотоизомеризация *N*-метил-2-фенилимидазоллил-хелатированных димезитилборанов **62a,b** до азаборепинов **64a,b**

Описанный выше метод получения боратиранов из *N,C*-хелатированных димезитилборанов, основанный на деароматизации мезитильного фрагмента при атоме бора под действием УФ-облучения, оказался весьма эффективным и получил дальнейшее развитие. Так, при УФ-облучении димезитилборанов **65a–c** с двумя хромофорами показано, что процесс фотоизомеризации с образованием боратиранов **66a–c** происходит через триплетно-возбужденное состояние (Схема 1.1.2.31) [33].

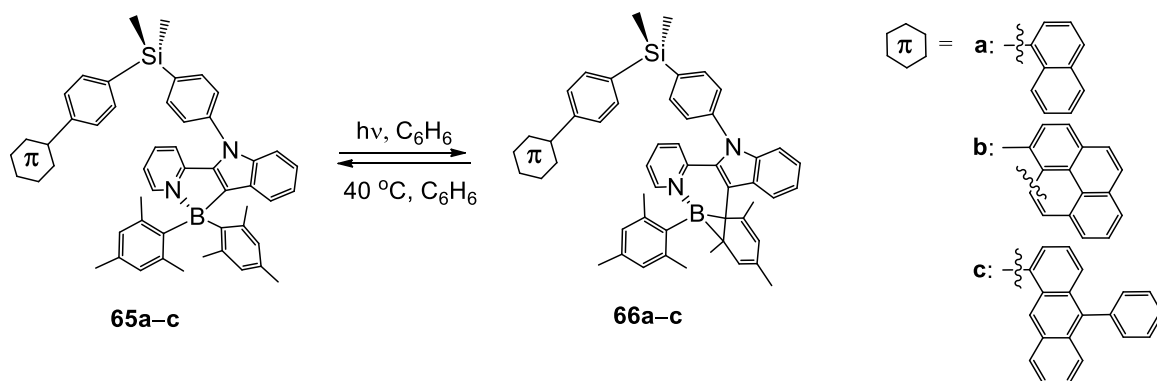


Схема 1.1.2.31 – Фотоизомеризация Si-содержащих боранов **65a–c** с двумя хромофорами

Данный вывод имеет важное практическое значение при разработке новых фотохромных материалов на основе комплексов бора, поскольку предварительная оценка энергии триплетного уровня заместителя (нафталин,

пирен, антрацен и др.) у атома бора позволяет предсказать эффективность протекания процесса фотоизомеризации.

С целью изучения влияния ацетиленидов металлов в структуре *N,C*-хелатированных органоборанов на образование боратиранов под действием облучения были синтезированы соответствующие борорганические соединения **67–69** (Рисунок 1.1.2.3) [34].

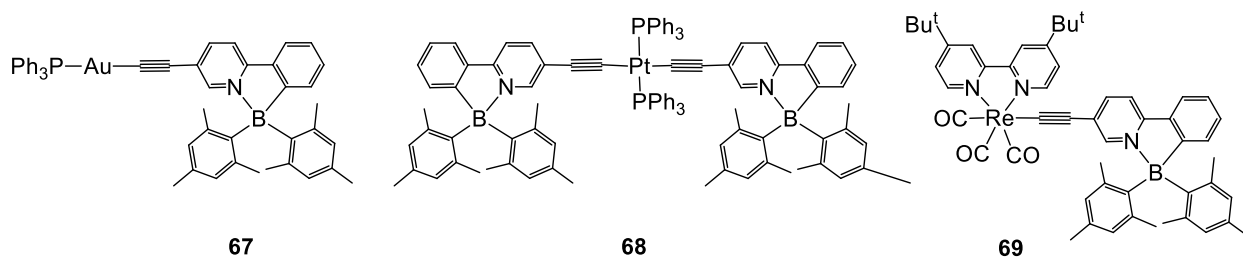


Рисунок 1.1.2.3 – Бораны **67–69** с фрагментами ацетиленидов металлов

Так, в результате фотоизомеризации бораны **67** и **68**, содержащие фрагменты $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{C}\equiv\text{C})$ и *транс*- $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{C})_2$, превращаются в боратираны **70**, **71** (Схема 1.1.2.32). При этом Au-содержащий *N,C*-хелатированный боран **67** полностью трансформируется в боратиран **70** за 15 минут, в то время как Pt-содержащий *бис*-боран **68** превращается в боратиран **71** в течение суток. Установлено, что боран **69**, содержащий ацетиленид рения, не проявляет фотоактивность при УФ-облучении и, стало быть, не изомеризуется до соответствующего боратирана.

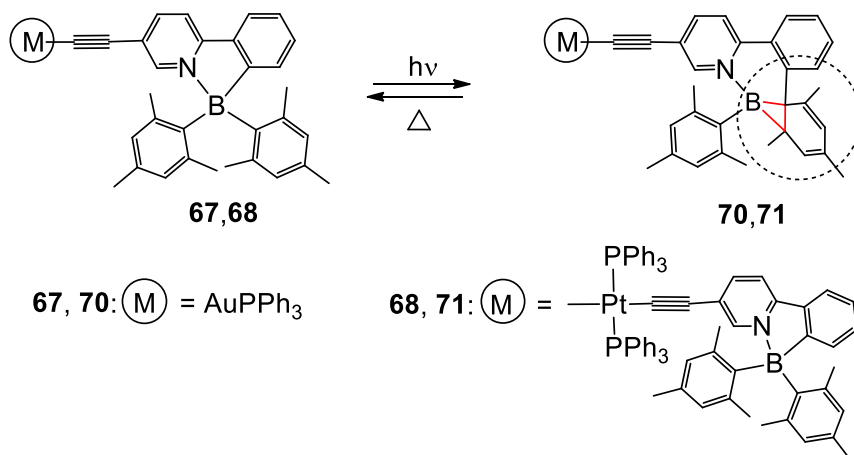


Схема 1.1.2.32 – Фотоизомеризация боранов **67**, **68**, содержащих ацетилениды металлов (Au, Pt)

Ключевым фактором, влияющим на фотоизомеризацию рассматриваемых борорганических соединений, является процесс переноса заряда от мезитильной группы на хелатированную часть молекулы борана. В случае рений- и платиносодержащих (в меньшей степени) хелатных единиц в структуре боранов ведущую роль играют низколежащие триплетные состояния. Эти состояния препятствуют переносу заряда от мезитильной группы, вызывая гашение процесса фотоизомеризации [27].

Накопленный опыт в области фотоизомеризации боранов, позволил авторам [35] разработать синтез фотохромных полимеров. С этой целью в результате многостадийного синтеза получен мономер б-[B(ppy)Mes₂]оксигексилметакрилат (ВНМА) **72**, который изомеризуется до боратирана **73**. Взаимодействием ВНМА **72** с *трет*-бутилметакрилатом и метиловым эфиром 2-бром-2-метилпропионовой кислоты впервые получены фотохромных полимеров **74(P1–P5)** [35]. При УФ-облучении борановые фрагменты в этих полимерах **74(P1–P5)** подвергаются фотоизомеризации до боратирановых фрагментов с образованием соответствующих боратирансодержащих полимеров **75(P1–P5)** (Схема 1.1.2.33).

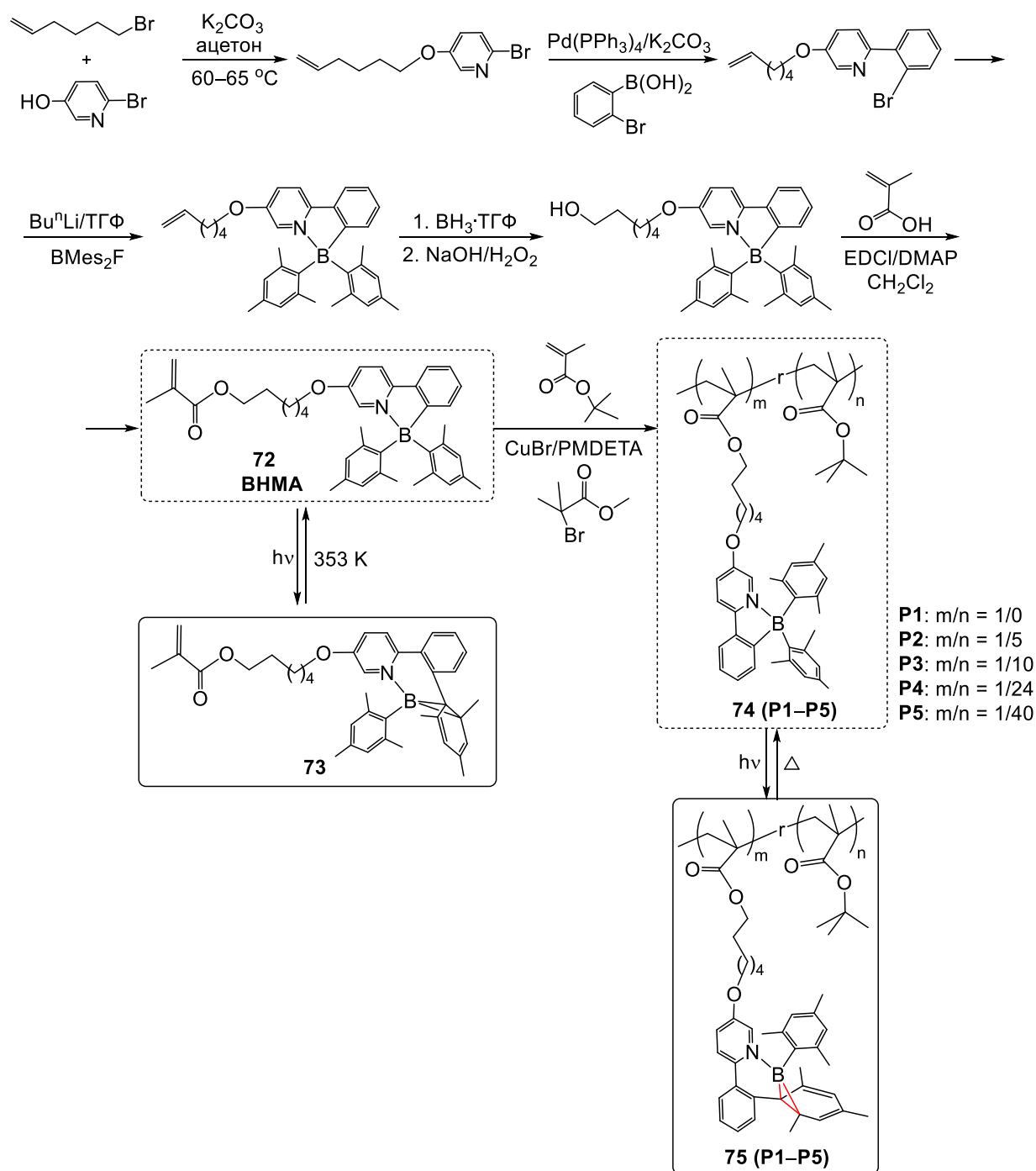


Схема 1.1.2.33 – Синтез фотохромных боратирансодержащих полимеров **75(P1-P5)**

Новые полимеры на основе борорганических соединений могут эффективно использоваться в качестве фотохромных переключателей, в которых происходит обратимая фотохимическая реакция образования/раскрытия трехчленного бориранового цикла.

Для понимания этого необычного явления обратимого фотохромного переключения через образование/разрыв связи C–C в *N,C*-хелатных органоборанах типа $B(\text{ppy})\text{Mes}_2$ с четырехкоординированным атомом бора при образовании соответствующих боратиранов, сопровождающегося изменением цвета от бесцветного до темно-синего, авторами [36] исследовано поведение различных диарилборанов $B(\text{ppy})\text{Ar}_2$. Показано, что фотохромное переключение с образованием боратирана возможно только в случае наличия в структуре молекулы громоздких мезитильных групп. Так, для соединения $B(\text{ppy})\text{Ph}_2$ **76**, содержащего вместо мезитильных две фенильные группы при атоме бора, процесс фотоизомеризации не наблюдается (Схема 1.1.2.34).

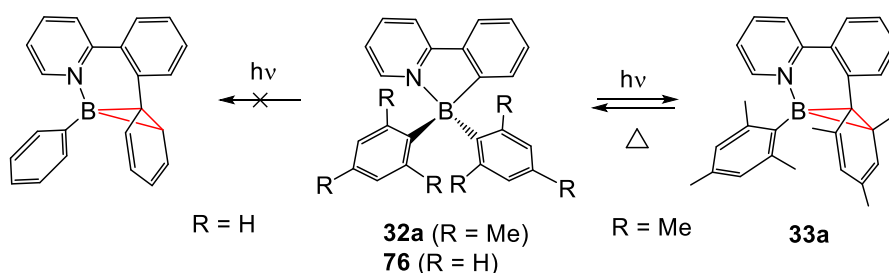


Схема 1.1.2.34 – Влияние структуры заместителей при атоме бора на фотохромное переключение

Указанные свойства этих боранов авторы объясняют различием в длинах связей B–Ph и B–Mes. Связь B–Mes намного длиннее связи B–Ph. А наличие в арильном заместителе электронодонорных метильных групп способствует низкоэнергетическому переносу заряда $\text{Mes} \rightarrow \text{ppy}$, который отвечает за фотохромные свойства указанных борорганических *N,C*-хелатов.

Для установления влияния структуры арильных заместителей в соответствующих боранах на процесс фотоизомеризации авторами [37] были изучены реакции фотоизомеризации асимметричных *N,C*-хелатных борорганических соединений типа $B(\text{ppy})(\text{Mes})(\text{Ar})$ с двумя различными арильными группами при атоме бора на примере боранов **77a–c**. Установлено, что в процессе фотоизомеризации принимает участие менее

замещенная арильная группа с образованием окрашенных в темный цвет изомеров (боратиранов) **78a–c**, которые при нагревании изомеризуются в стабильные на воздухе *4bH*-азаборепины **79a–c** (Схема 1.1.2.35).

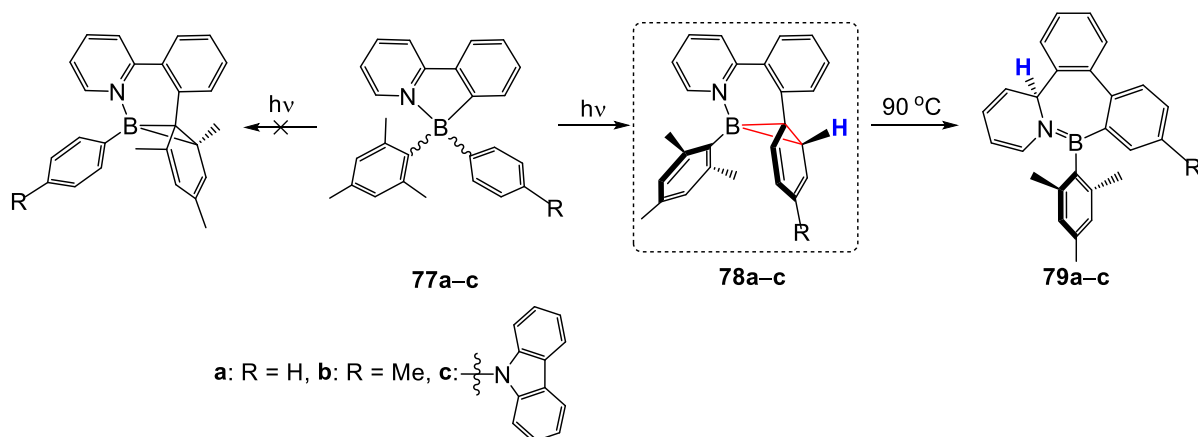


Схема 1.1.2.35 – Термический синтез *4bH*-азаборепинов **79a–c** на основе боратиранов **78a–c**

Механистические аспекты этих интересных и необычных явлений фото/термической изомеризации изучены на основе кинетических данных и вычислительных исследований. Для доказательства механизма образования *4bH*-азаборепинов **79a–c** из боратиранов **78a–c** использован меченный дейтерием исходный боран $\text{B}(\text{ppy})(\text{Mes})(\text{C}_6\text{D}_5)$ (Схема 1.1.2.36) [37]. Установлено, что при нагревании дейтерированного боратирана **80** происходит деароматизация пиридинского фрагмента посредством прямого переноса атома дейтерия D(1) от бориранового кольца с образованием аддукта **81**.

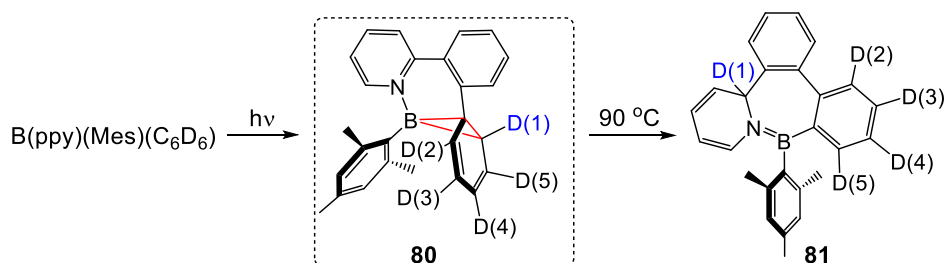


Схема 1.1.2.36 – Термический синтез *4bH*-азаборепина **81** на основе дейтерированного боратирана **80**

Фотореакция имидазолзамещенного борана **82** с образованием боратирана **83** проходит менее эффективно и с меньшим квантовым выходом, но при этом термоизомеризация боратирана **83** в азаборепин **84** происходит быстрее (Схема 1.1.2.37) [37]. Вероятно, большее π -сопряжение в имидазолсодержащем хелатном лиганде и меньшая ароматичность имидазола по сравнению с пиридином способствует стабилизации возбужденного состояния борана **82** и снижает энергию реорганизации, которая связана с деароматизацией имидазола и способствует трансформации боратирана **83** в азаборепин **84**.

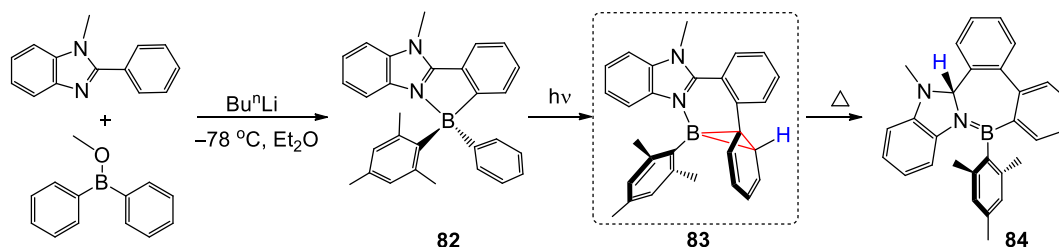


Схема 1.1.2.37 – Фотохимический синтез боратирана **83** и его термоизомеризация в азаборепин **84**

Исследована фотоизомеризация *N,C*-хелатированных органоборанов **85a–c** и **87a–d**, содержащих в своей структуре арильные заместители с донорными аминогруппами в *para*-положении (Схема 1.1.2.38) [37].

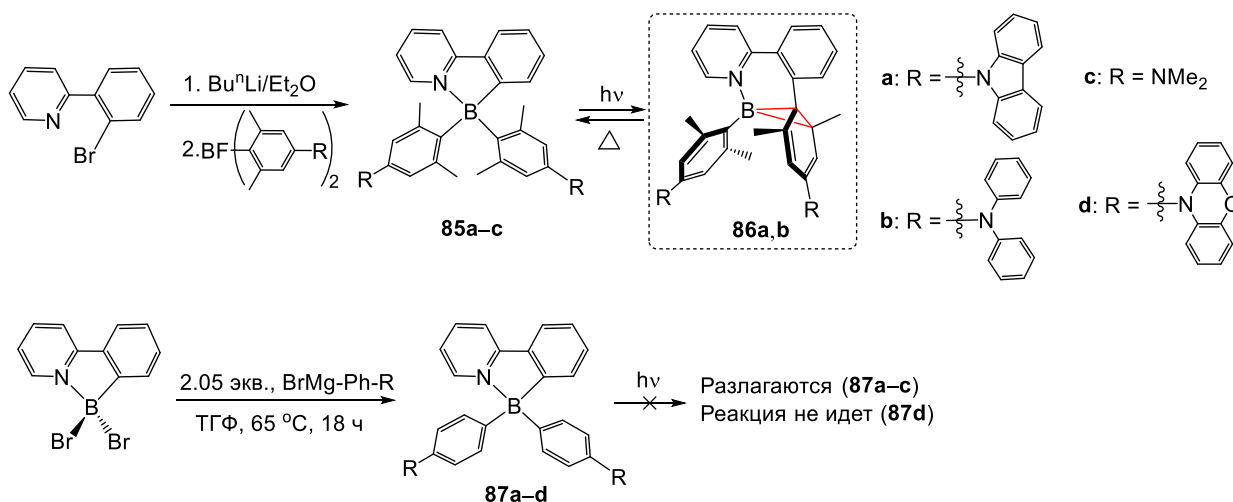


Схема 1.1.2.38 – Фотоизомеризация боранов **85a–c** и **87a–d** с электронодонорными заместителями в *para*-положении

Из приведенных выше структур только соединения **85a,b** успешно участвуют в реакции фотоизомеризации (300 нм, 9 ч, N₂) с образованием боратиранов **86a,b**, в то время как **85c** остается инертным (Схема 1.1.2.38) Бораны **87a–d**, не содержащие метильных групп в *орто*-положении арильного заместителя при атоме бора, тоже инертны (**87d**), либо разлагаются под действием фотооблучения (**87a–c**), не образуя боратиранов, что, вероятно, связано с различиями в механизмах электронного возбуждения данных молекул.

В продолжение исследования реакции фотоизомеризации боранов в боратираны, авторы [38] синтезировали ряд боранов **88a,b** и **89a–f** с этинильным фрагментом в *пара*-положении одного из ароматических заместителей (Схема 1.1.2.39).

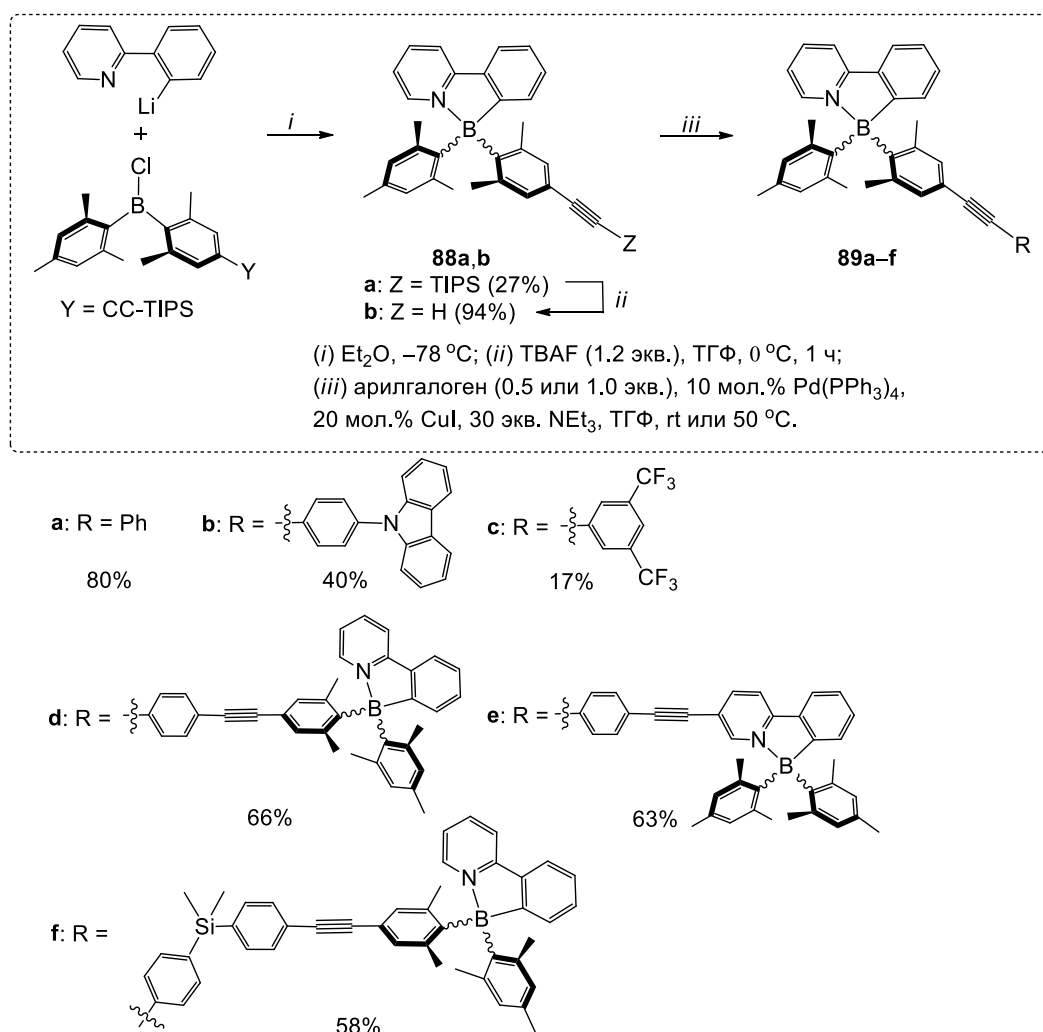


Схема 1.1.2.39 – Синтез боранов **88a,b**, **89a–f** с этинильным фрагментом

При фотоизомеризации боранов **89a–c** с высокой региоселективностью образуются соответствующие боратираны **90a–c**, которые при нагреве до 90 °С в течение 1 часа превращаются в исходные бораны (Схема 1.1.2.40). Структура исходных боранов **89a–c** и продуктов фотореакции **90a–c** доказана методами спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии. Соединения **89d,e** оказались инертными к воздействию УФ-облучения.

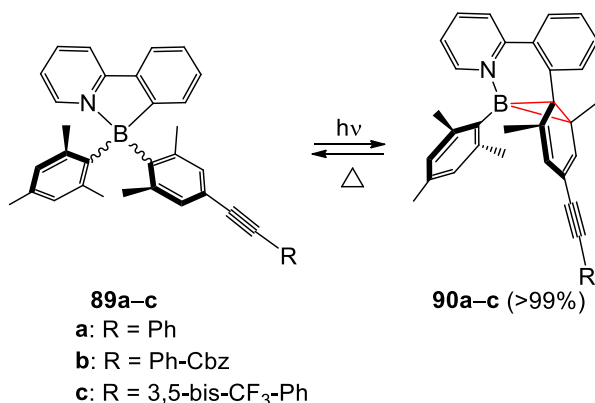


Схема 1.1.2.40 – Фотоизомеризация боранов **89a–c** с этинильным фрагментом в *пара*-положении арильного заместителя

В тех же условиях боран **88a** при фотооблучении образует смесь двух боратиранов **91a** и **92a** в соотношении ~ 6:1 (R = TIPS), а его аналог **88b** – смесь **91b** и **92b** в соотношении 4:1 (R = H) (схема 1.1.2.41) [39].

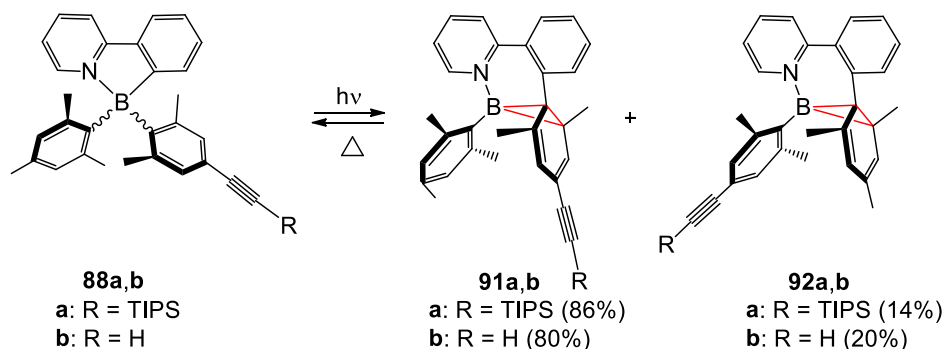


Схема 1.1.2.41 – Фотоизомеризация боранов **88a,b** с образованием смеси двух изомерных боратиранов

Согласно теоретически обоснованному механизму [38, 40], возбуждение *N,C*-хелатных соединений бора при УФ-облучении

сопровождается образованием бирадикальных интермедиатов **A** и **B** (Схема 1.1.2.42), которые трансформируются в боратирановые аддукты. Наиболее стабильным является бирадикальный интермедиат **B**, что связано с делокализацией электронной плотности вдоль алкин-функционализированного арильного заместителя. Это объясняет различие в региоселективности образования боратирановых аддуктов.

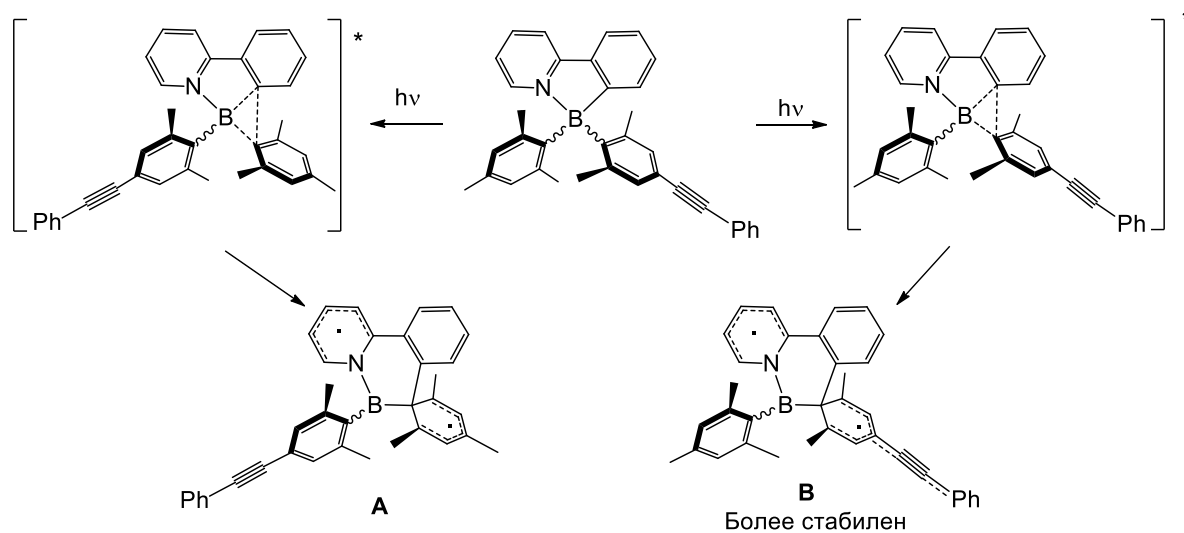


Схема 1.1.2.42 – Бирадикальный механизм фотоизомеризации

Отмечено [39], что в отличие от соединенных 1,4-фениленовым спейсером бис-боранов **89d,e**, абсолютно инертных к воздействию УФ облучения, бис-боран **89f**, соединенный кремниевым мостиком, подвергается фотоизомеризации с участием одного борного центра с образованием моно-боратирана **93** (Схема 1.1.2.43) аналогично ранее описанным ди-, три- и гексаборанам **35**, **37**, **39**, **41** [см. 24, 25].

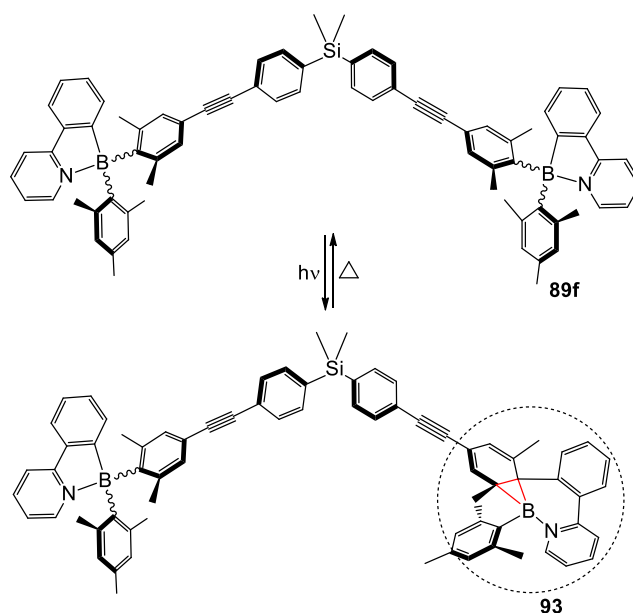


Схема 1.1.2.43 – Фотоизомеризация Si-содержащего бис-борана **89f**

Авторами [40, 41] синтезирован широкий ряд боранов **94a–h** с двумя разными заместителями у атома бора, один из которых – мезитильный, присутствие которого в структуре исходной молекулы необходимо для осуществления фотоизомеризации [36], а второй – N,O,S-гетероциклический или гетеробициклический (Схема 1.1.2.44). При УФ-облучении синтезированных боранов происходит ожидаемое региоселективное образование боратиранов с участием гетероциклического заместителя (R). В этих реакциях фотогенерированные боратираны **95a** и **97b–f** являются промежуточными соединениями, которые трансформируются в более стабильные изомеры **96a** и **98b–f**.

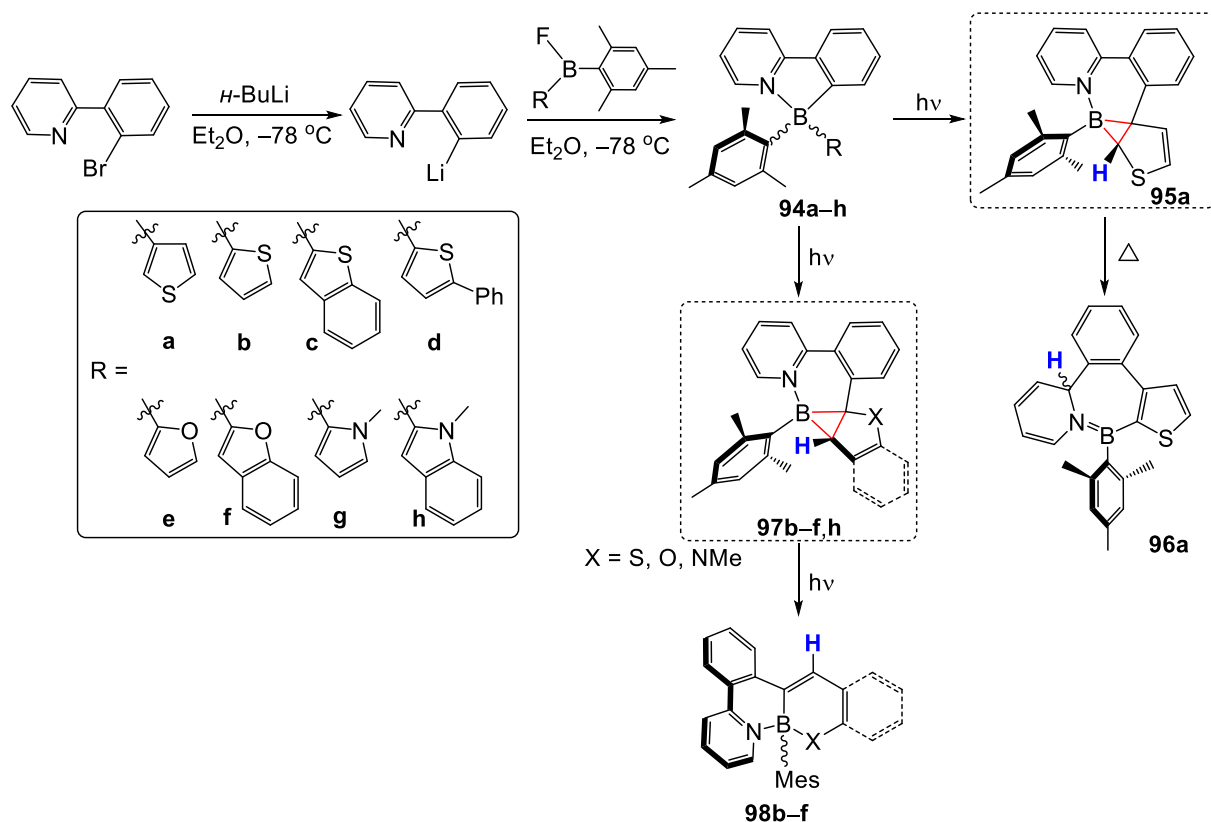


Схема 1.1.2.44 – Фотоизомеризация боранов **94a–h** с N,O,S-гетеро(би)циклическими заместителями

Образование боратиранов происходит с участием гетероциклического заместителя (R) (Схема 1.1.2.44). Непосредственная близость связи C(2)-X (X=N,O,S) к борановому циклу способствует ее активации и перегруппировке гетероцикла с образованием более стабильных изомеров – 4*bH*-азаборепина **96a** и тиа-, оксаборининов **98b–f**. Структура интермедиатных боратиранов влияет на их дальнейшую трансформацию. Так, боратираны **97b–f**, полученные на основе боранов с 2-тиофеновым или 2-фурильным заместителем на атоме бора, при последующем облучении превращаются в 1,2-тиоборинины **98b–d** и 1,2-оксаборинины **98e,f**, соответственно, а боратиран **95a**, образовавшийся из борана с 3-тиофеновым заместителем, трансформируется при нагревании в 4*bH*-азаборепин **96a**. Азациклические производные боранов **94g,h** проявляют самую низкую активность в этих реакциях, причем боран **94g** – полностью инертен. Боран **94h** с индольным заместителем на атоме бора региоселективно

фотоизомеризуется в течение 16 ч до борирана **97h**, который при длительном облучении разлагается. Все трансформации фиксировались с помощью мониторинга спектров ЯМР ^{11}B через определенное время после начала УФ-облучения.

На схеме 1.1.2.45 приведены [42] фототрансформации диарилборгетероциклов $\text{B}(\text{pru})\text{Ar}_2$ **99a–g**, содержащих вместо 2-фенилпиридилного фрагмента 2-(нафталин-1-ил)пиридилный ($\text{пру} = 2$ -(нафталин-1-ил)пиридин). Обнаружено, что в отличие от рассмотренных выше боранов типа $\text{B}(\text{pru})\text{Ar}_2$ ($\text{пру} = 2$ -фенилпиридил) при УФ-облучении боранов **99a–g** происходит двухстадийная фотоизомеризация. На первой стадии один из арильных заместителей мигрирует от атома бора к атому углерода нафтильного заместителя с образованием борепина **100**. Вторая стадия изомеризации – это первый пример обратимой фотоизомеризации между борепином **100** и борираном **101**.

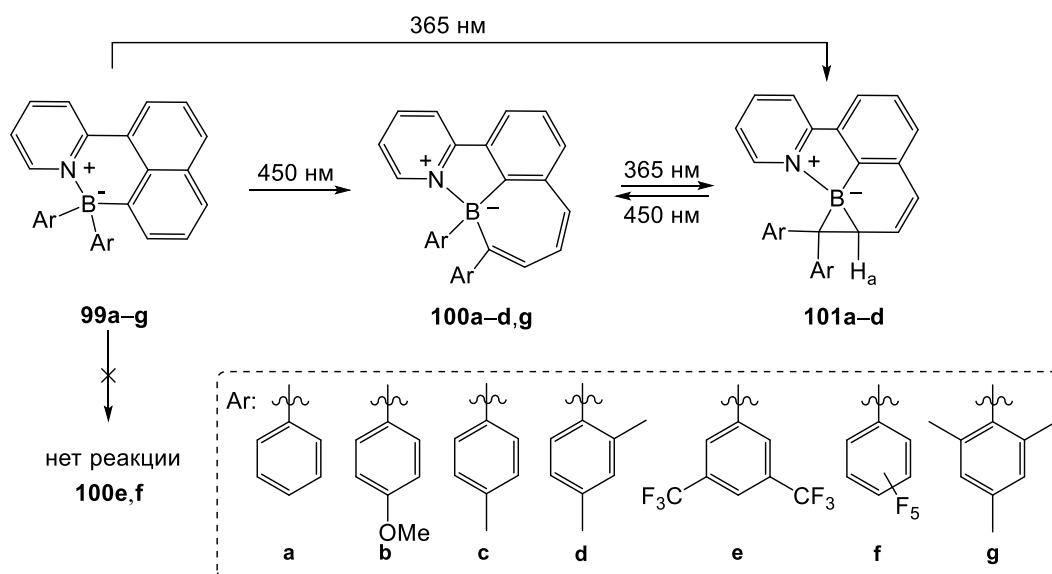


Схема 1.1.2.45 – Фототрансформации диарилборгетероциклов с 2-нафтилпиридилным фрагментом **99a–g**

На фотоактивность N,C -хелатированных боранов **99a–g** влияет природа арильного заместителя у атома бора. Так, дифенилзамещенный боран **99a** при УФ-облучении (365 нм) изомеризуется с количественным выходом (72%)

боратирана **101a**, что сопровождается отчетливым изменением цвета раствора от светло-желтого до ярко-оранжевого. Квантовый выход фотоизомеризации борана **99a** в боратиран **101a** в толуоле составляет 14% (Схема 1.1.2.45). Интересно, что при облучении борана **99a** с бóльшей длиной волны (450 нм) в течение 4 ч образуется смесь борепина **100a** и боратирана **101a** в соотношении 1 : 1.2.

Бораны **99b,c** с электронодонорными группами OMe или Me в *para*-положении на арильном заместителе при атоме бора подвергаются фотоизомеризации при 450 нм, аналогично **99a**, образуя смесь борепина и боратирана в соотношении **100b** : **101b**=2.8 : 1 и **100c** : **101c** = 1.9 : 1, соответственно, при этом конверсия для **99b,c** в боратираны **101b,c** составляет 94 и 100% соответственно.

Облучение борана **99d** (365 нм) с *ortho*-Me заместителем арильной группы дает смесь соединений **100d** и **101d** в соотношении 1 : 4.9. При дальнейшем облучении с увеличением длины волны до 450 нм боратиран **101d** полностью превращается в борепин **100d**. Таким образом, метильная группа в *ortho*-положении арильного заместителя в соединении **100d** стабилизирует борепиновый изомер **100b**. В связи с этим в аналогичных условиях боран **99g** с двумя *ortho*-Me-группами практически не изомеризуется до боратирана **101g**, а фотопродуктом является лишь борепин **100g**.

Бораны **99e,f** с электроноакцепторными группами (CF₃, F) на арильном заместителе не проявляют фотоактивность при облучении. Таким образом, на фотоактивность рассмотренных боранов оказывают влияние как стерические, так и электронные эффекты арильных заместителей атома бора.

Структура борирана **101a** установлена с помощью двумерной ЯМР-спектроскопии и РСА полученных в результате перекристаллизации кристаллов. При попытке выделить бориран **101a** колоночной хроматографией он постепенно разлагался на воздухе.

В отличие от приведенных выше примеров боратаноркарадиенов **33a–f** (См. схему 1.1.2.18) в соединении **101a** (Схема 1.1.2.46) атом бора является общим как для борациклогексадиенового, так и для бориранового фрагментов. Это соединение **101a** является первым примером борациклогексадиенилборатирана с таким типом связи и представляет редкий изомер боратаноркарадиена.

Боратираны **101a–c** устойчивы к воздействию воды, однако на воздухе в течение нескольких дней при 25 °С (либо при нагревании 90 °С в течение 12 ч) трансформируются в димеры **102a–c** (Схема 1.1.2.46). Полученный на основе боратирана **101a** продукт окисления **102a** выделен с выходом 72% в виде желтых кристаллов перекристаллизацией из смеси растворителей гексан–хлористый метилен (2 : 1) и охарактеризован методом РСА [42].

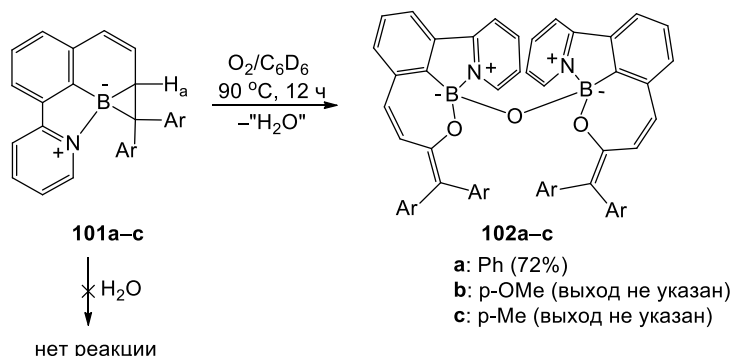


Схема 1.1.2.46 – Окисление боратиранов **101a–c** кислородом воздуха

В работе [43] сообщается о синтезе *C,C*-хелатированных гетероциклическими карбенами боратиранов **104** УФ-облучением димезитилборанов **103**. В отличие от ранее рассмотренных *N,C*-хелатированных боратиранов их *C,C*-хелатированные аналоги **104** термически стабильны и не подвергаются обратимой термической реакции даже при нагревании до 110 °С. Более того, они устойчивы по отношению к кислороду и не разлагаются с образованием продуктов деборирования и B(OMe)₃, как *N,C*-хелатированные боратираны (См. схемы 1.1.2.18, 1.1.2.25) [20–22, 27]. Однако, при последующем фотооблучении (350 нм) боратираны

104 склонны к внутримолекулярной перегруппировке до изомерных аддуктов **105** (Схема 1.1.2.47).

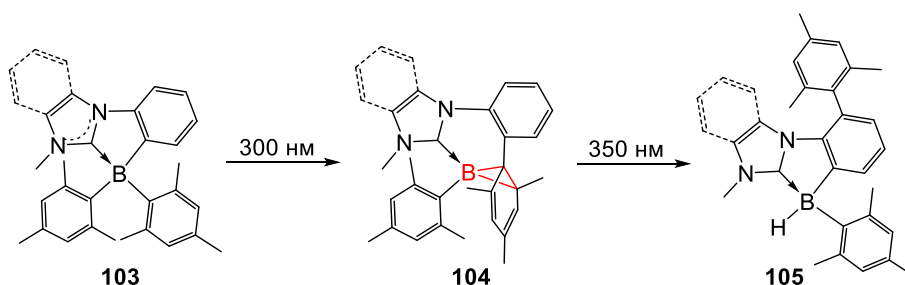


Схема 1.1.2.47 – Фотоизомеризация C,C-хелатированных гетероциклическими карбенами боранов **103**

Первый пример аннелированного с карбораном боратирана, полученного фотоизомеризацией азaborола, приведен в работе [44]. При облучении светом ксеноновой дуговой лампы (400–1500 нм, 300 Вт) карборансодержащего азaborола **106** в растворе ТГФ при комнатной температуре в атмосфере азота получен сочлененный с карбораном боратиран **107** в виде бесцветных кристаллов с выходом 82% (Схема 1.1.2.48).

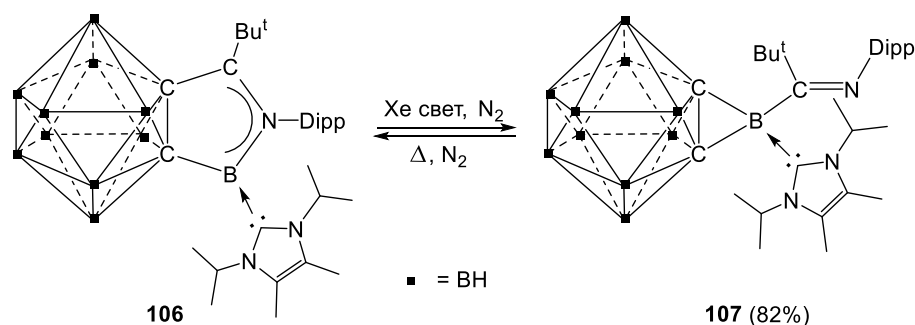


Схема 1.1.2.48 – Синтез аннелированного с карбораном боратирана **107**

Процесс фотоизомеризации тригонально-планарного азaborола **106** и тетраэдрального боратирана **107** полностью обратим. При комнатной температуре бледно-желтый раствор боратирана **107** очень медленно превращается в темно-фиолетовый раствор азaborола **106**. При нагревании процесс фотоизомеризации ускоряется. Мониторинг реакции с помощью

спектрокопии ЯМР ^1H и ^{11}B показал, что боратиран **107** полностью преобразуется в азаборол **106** при нагревании ($80\text{ }^\circ\text{C}$) в течение 12 ч. Попытки синтезировать аналогичный боратиран методом переметаллирования металлокарборанов (например, $\text{Li}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ или $1,2\text{-}[\text{M}]\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, где $[\text{M}]$ – переходный металл) с помощью RBNa_2 не увенчались успехом.

Аннелированный с корбораном боратиран **107** не проявляет какой-либо активности при взаимодействии с кетонами, алкинами, нитрилами, изонитрилами, а также комплексами переходных металлов, например, $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$, $\text{Ni}(\text{COD})_2$, $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (COD = 1,5-циклооктадиен, dba = дибензилиденацетон). Однако при взаимодействии боратирана **107** с CuCl (1 экв) в растворе ТГФ в результате гетеролитического разрыва В–С связи бориранового кольца с одновременным формированием нового ВNC-трехчленного цикла образуется цвиттер-ион **108** (Схема 1.1.2.49). При добавлении эквимольного количества 1,3-диизопропил-4,5-диметилимидазол-2-илидена к цвиттер-иону **108** последний полностью трансформируется обратно в боратиран **107**. Обработкой боратирана **107** 1 экв. HCl в растворе диоксана получен монохлорборан-карбеновый аддукт **109** в результате разрыва одной связи В–С бориранового цикла.

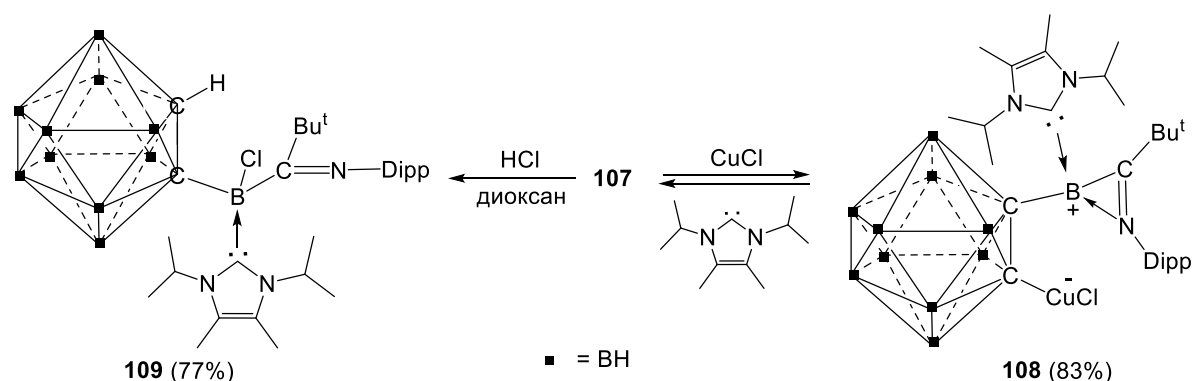


Схема 1.1.2.49 – Реакции аннелированного с карбораном боратирана **107** с HCl и CuCl

При взаимодействии боратирана **107** с элементарной серой в ТГФ при комнатной температуре обнаружена неописанная ранее для бориранов реакция расширения трехчленного цикла с образованием аддукта **110** (Схема 1.1.2.50).

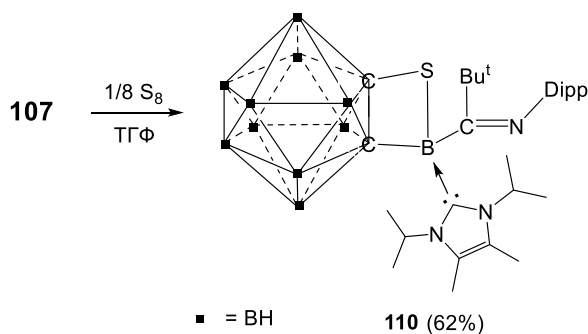


Схема 1.1.2.50 – Взаимодействие боратирана **107** с серой

Молекулярная структура аддукта **110** подтверждена методом РСА. Особенностью полученного соединения является наличие плоского четырехчленного кольца ССBS (сумма внутренних углов тетрагона 360°), которое образуется путем формальной вставки атома элементарной серы по одной В–С-связи бориранового цикла ВСС. Атом бора тиоборетанового фрагмента принимает искаженную тетраэдрическую геометрию, связываясь с тремя атомами углерода и одним атомом серы.

1.1.3 Синтез боратиранов реакцией [2 + 1]-циклоприсоединения непределельных соединений к бориленам [RB:]

Впервые синтез стабилизированных *N*-гетероциклическими карбенами боратиранов реакцией путем [2 + 1] циклоприсоединения нафталина к борилену [RB:] осуществил Braunschweig H. [45]. Борилен DMII·BH (DMII – 1,3-диметилимидазол-2-илиден) генерируется *in situ* при взаимодействии дихлорборана $\text{BHCl}_2 \cdot \text{DMII}$ **111** с двумя эквивалентами нафталинида натрия $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ в ТГФ при -78°C . Боратиран 7,8-(*IMe*·BH)- C_{10}H_8 **112** образуется в

виде смеси диастереомеров $RRS(R,R-112)$ и $RSR(R,S-112)$ в соотношении 1:1 с общим выходом 88% (Схема 1.1.3.51). Диастереомеры разделяли двукратной перекристаллизацией при $-30\text{ }^\circ\text{C}$ из толуола. Образование только двух возможных пар энантиомеров является результатом *син*-селективного взаимодействия борилена $\text{DMII}\cdot\text{BH}$ с нафталином. Авторы отмечают, что в трехчленном кольце генерируются три стереогенных центра, *син*-селективность ограничивает количество возможных энантиомеров двумя парами (RRS/SSR и RSR/SRS).

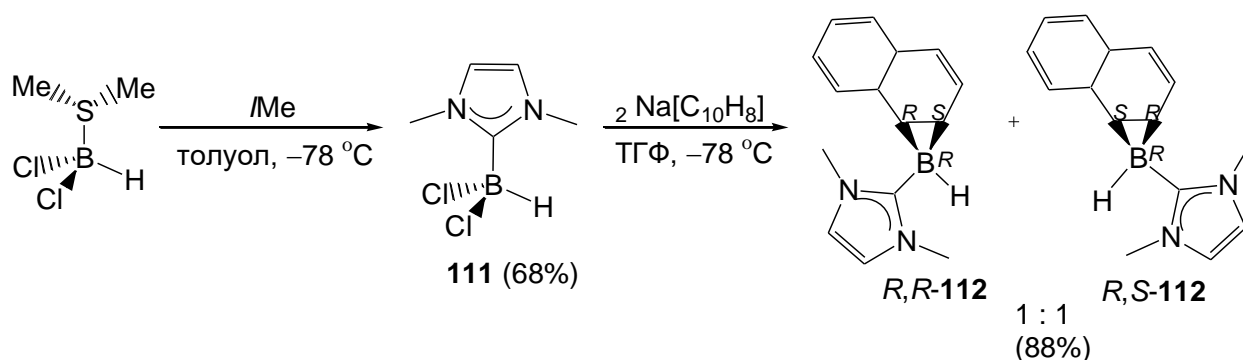


Схема 1.1.3.51 – Синтез боратиранов $RRS(R,R-112)$ и $RSR(R,S-112)$ реакцией [2+1]-циклоприсоединения борилена $[\text{RB}:]$ к нафталиниду натрия

Позже авторы [46, 47] синтезировали *транс*-1,2,3-трифенилборатираны **114a,b** реакцией [2+1]-циклоприсоединения дианиона *транс*-стильбена $\text{Na}_2[\text{C}_{14}\text{C}_{12}]$ к бориленам, генерируемым из стабилизированных гетероциклическими карбенами фенилдихлорборанов **113a,b** (Схема 1.1.3.52). Это первые примеры стабилизированных гетероциклическими карбенами моноциклических боратиранов, синтезированных без УФ-облучения.

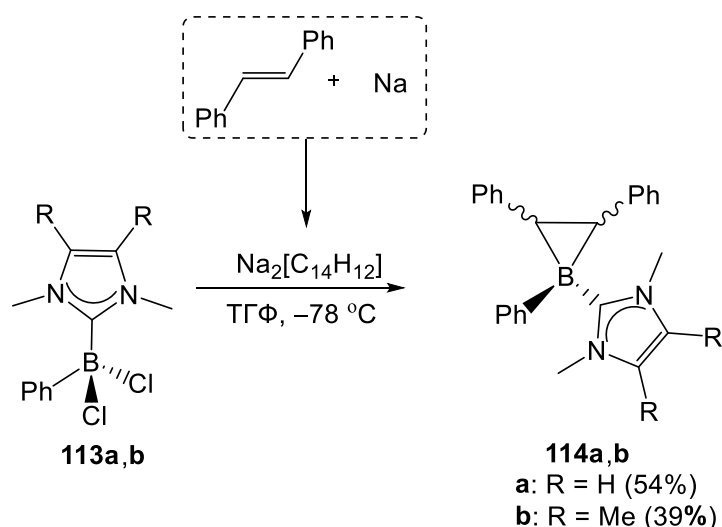


Схема 1.1.3.52 – Синтез 1,2,3-трифенилборатиранов **114a,b** по реакции [2+1]-циклоприсоединения борилена к дианиону *транс*-стильбена

Полученные в виде смеси диастереомеров боратираны были полностью охарактеризованы с помощью методов ЯМР-спектроскопии, элементного анализа и РСА. Боратираны **114a,b** устойчивы на воздухе и не разлагаются после обработки водой в течение нескольких дней. Они инертны к нагреванию до $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение нескольких дней и фотолитическому воздействию (облучение ртутной лампой в течение 1 ч (**114a**) и 36 ч (**114b**) в растворе C_6D_6). Образовавшиеся борираны представляют собой рацемическую смесь энантиомеров и имеют взаимно *транс*-ориентированные фенильные группы, связанные с атомами углерода кольца.

Эти результаты демонстрируют впечатляющую устойчивость стабилизированных гетероциклическими карбенами боратиранов, обусловленную наличием сильного основания Льюиса в составе молекулы боратирана. Поэтому неудивительно, что попытки удалить основание Льюиса из соединений **114a,b** и получить свободный бориран, оказались безуспешными. Даже при нагревании ($60\text{ }^\circ\text{C}$) боратирана **114a** в бензоле в течение 7 недель с комплексом платины $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$, генерированном *in situ* из $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4$, борирановый цикл не разрушался [46]. В результате активации одной из C–H-связей карбенового фрагмента боратирана **114a** с выходом

38% был получен ковалентно-связанный комплекс **115**, выделенный в виде бесцветных кристаллов (Схема 1.1.3.53).

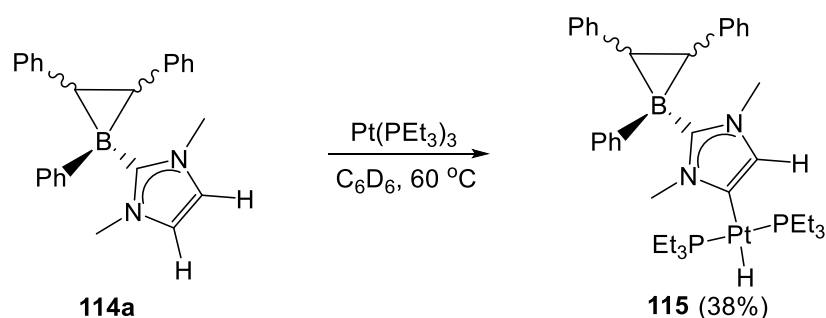


Схема 1.1.3.53 – Взаимодействие боратирана **114a** с комплексом $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$

1.1.4 Синтез боратиранов реакцией двойного гидроборирования ацетиленов с помощью имидазол-2-илиденборанов

В 2017 году [48, 49] реакцией двойного гидроборирования диметилацетилендикарбоксилата имидазол-2-илиденборанами **116a–d** получены *транс*-дикарбоксилат-замещенные боратираны **117a–d** с выходом 19–80% (Схема 1.1.4.54). В зависимости от природы заместителя R при атоме азота в структуре боранов **116a–d** синтез проводили либо при сильном охлаждении до $-78\text{ }^\circ\text{C}$, либо при нагревании до $80\text{ }^\circ\text{C}$.

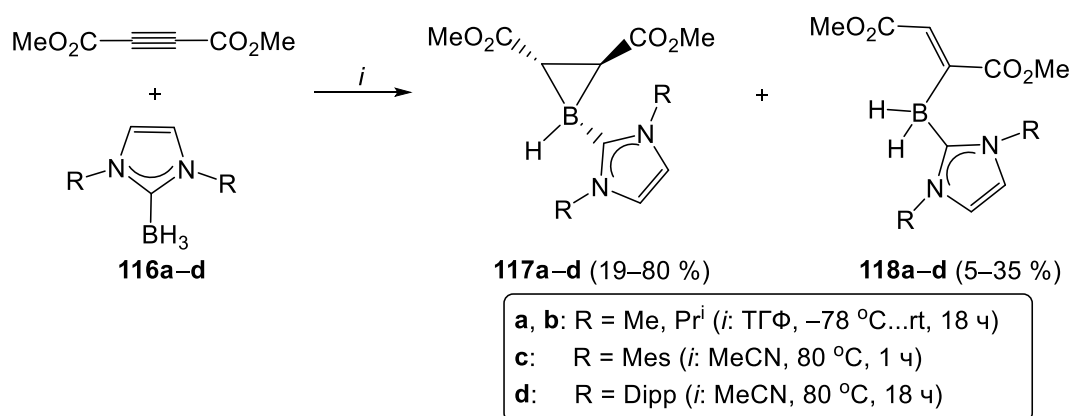


Схема 1.1.4.54 – Реакция двойного гидроборирования диметилацетилендикарбоксилата с помощью имидазол-2-илиденборанов

Согласно литературным данным, при гидроборировании ацетиленов образуются алкенилбораны [50]. Данный случай демонстрирует первый пример гидроборирования ацетиленов, приводящий не только к (E)-алкенилборанам **118a–d** (5–35%), но и к боратиранам **117a–d** (19–80%). Очевидно, что на направление реакции гидроборирования влияет наличие двух электроноакцепторных карбоксильных групп в структуре ацетилена, которые способствуют гидридному переносу от имидазол-2-илиденборанов. Полученные соединения **117a–d** и **118a–d** являются стабильными и не трансформируются друг в друга при длительном хранении или нагревании (при 80 °C) в растворе ацетонитрила в течение одной недели.

На основании квантовохимических расчетов [48] предложен механизм образования боратиранов **117a–d** и алкенилборанов **118a–d** в растворе ТГФ. Термодинамически наиболее выгодные направления реакции между бораном **116a** и диметилацетилендикарбоксилатом представлены на схеме 1.1.4.55.

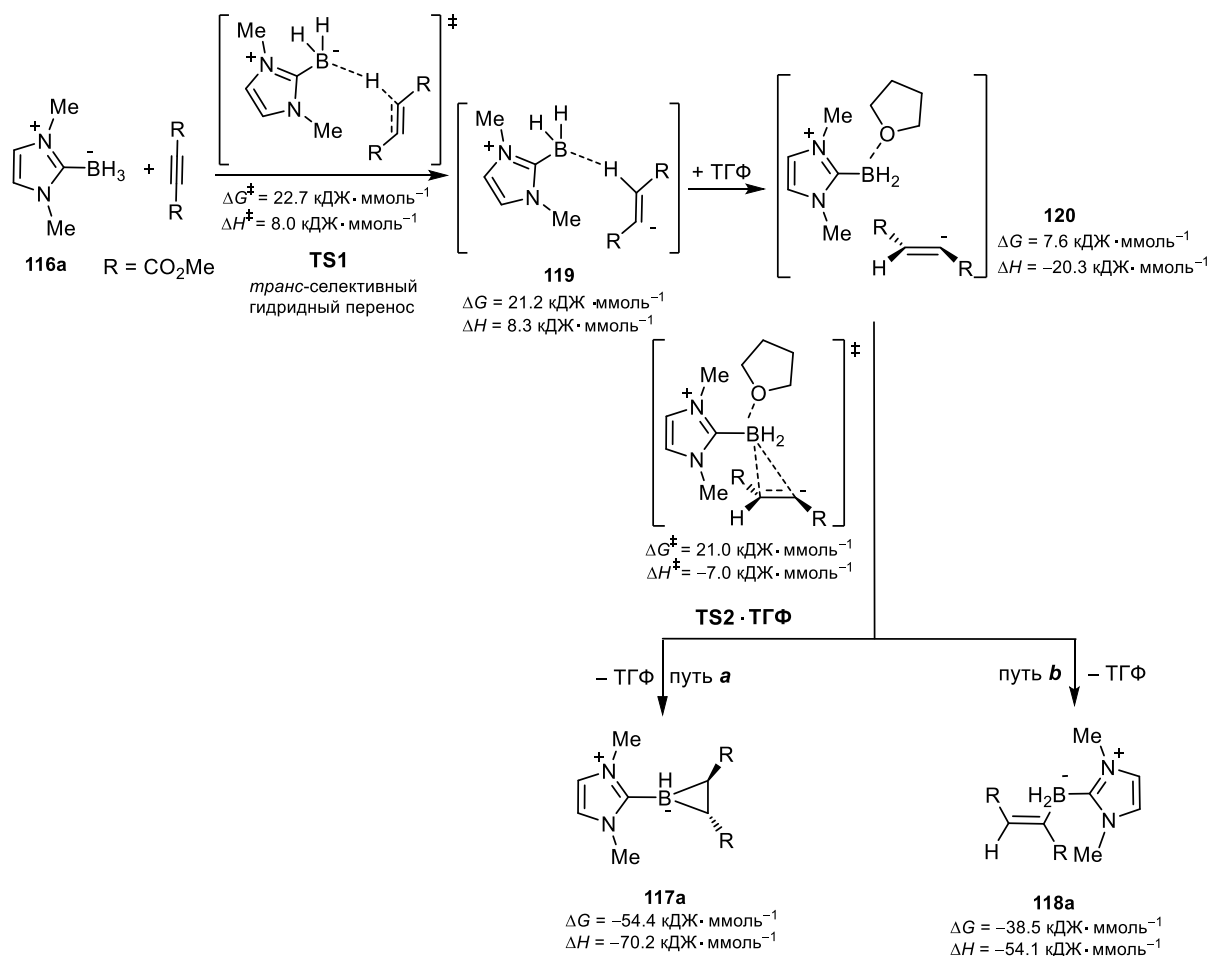


Схема 1.1.4.55 – Предложенный на основе квантовохимических расчетов механизм образования боратиранов **117a–d** и алкениборанов **118a–d**

Стабилизированные карбенами боратираны **121a–f**, содержащие карбоксильные группы, при взаимодействии с HCl или Me₃SiCl в растворе дихлорметана при температуре 40 °C могут быть превращены в достаточно редкие соединения – боралактоны **122a–f** (Схема 1.1.4.56) [51, 52], химические трансформации которых открывают удобный путь к получению различных производных карбоновых кислот.

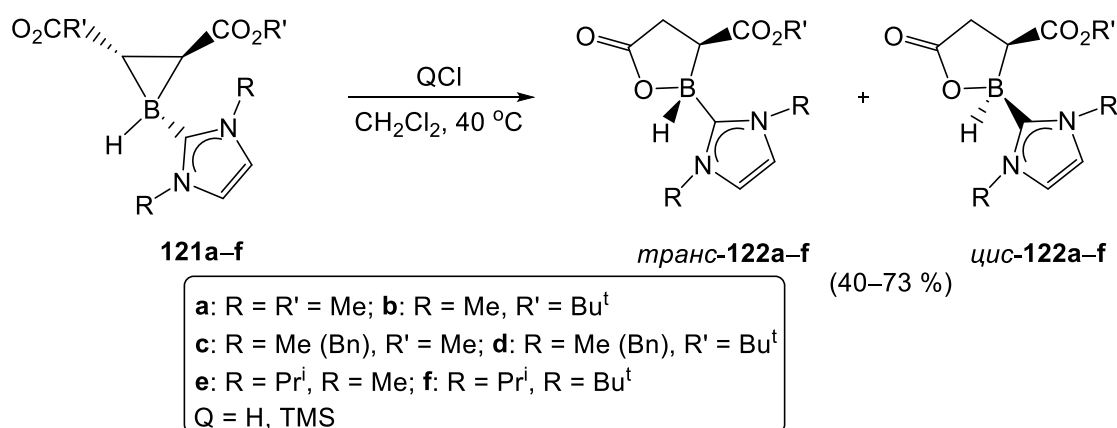


Схема 1.1.4.56 – Синтез боралактонов **122a-f** на основе боратиранов **121a-f**

В 2020 г. реакцией радикального двойного *транс*-гидроборирования циклического диена **123** с помощью NHC·BH₃ **124** (NHC – N-гетероциклический карбен) и последующей термической (150 °C) изомеризации образовавшегося борепина **125** был получен аннелированный боратиран **127** (выход 67%) (Схема 1.1.4.57) [53]. На стадии радикальной реакции наряду с борепином **125** образуется побочный продукт **126**.

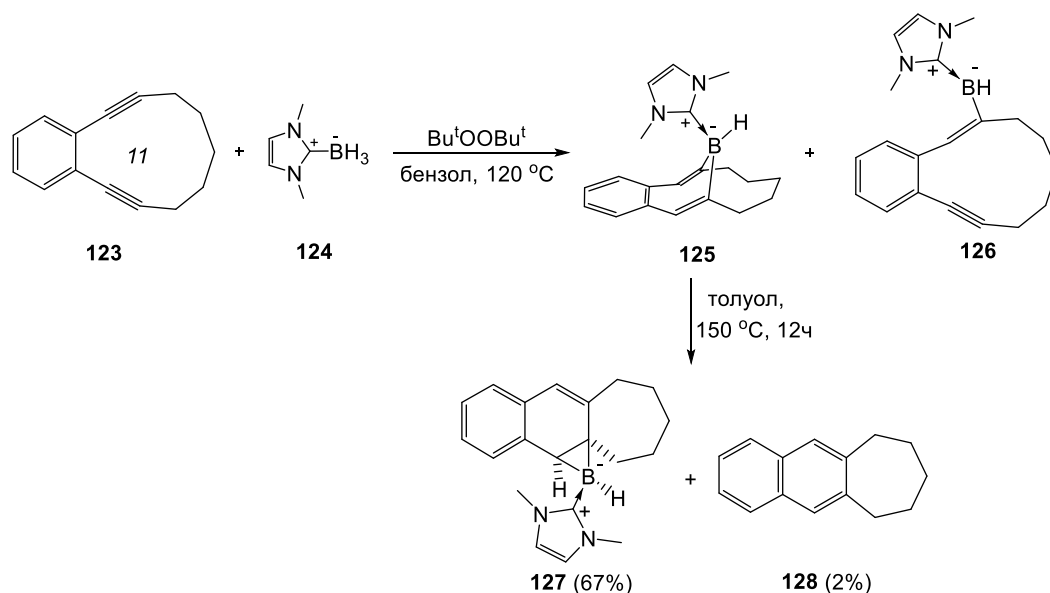


Схема 1.1.4.57 – Образование аннелированного боратирана **127**

Путем перекристаллизации из толуола при –30 °C получены монокристаллы боратирана **127** и изучены методом РСА. Установлено, что аннелированный боратиран **127** образуется в виде смеси *эндо/экзо*-изомеров. В спектре ЯМР ¹¹B соединения **127** наряду с сигналом атома бора δ_B –33.3

м.д. наблюдается еще один слабый сигнал при $\delta_B -30.4$ м.д., который был отнесен к *экзо*-диастереомеру **127** (*эндо/экзо* ~ 97:3) [53]. Предполагаемый *экзо*-продукт не удалось выделить и охарактеризовать. Боратиран **127** обладает высокой термостабильностью, что было показано методом дифференциальной сканирующей калориметрии. В реакционной массе было обнаружено незначительное количество (2%) 7,8,9,10-тетрагидро-6Н-циклогепта[b]нафталина **128**.

На основе квантовохимических расчетов методом DFT предложен механизм реакции термической изомеризации борепина **125** в боратиран **127** (Схема 1.1.4.58). Согласно расчетам борепин сначала трансформируется в интермедиатный бораноркарадиен **129** в результате термической 6 π -электроциклической изомеризации, а затем следует 1,5-сдвиг атома бора с образованием боратирана **127** [53].

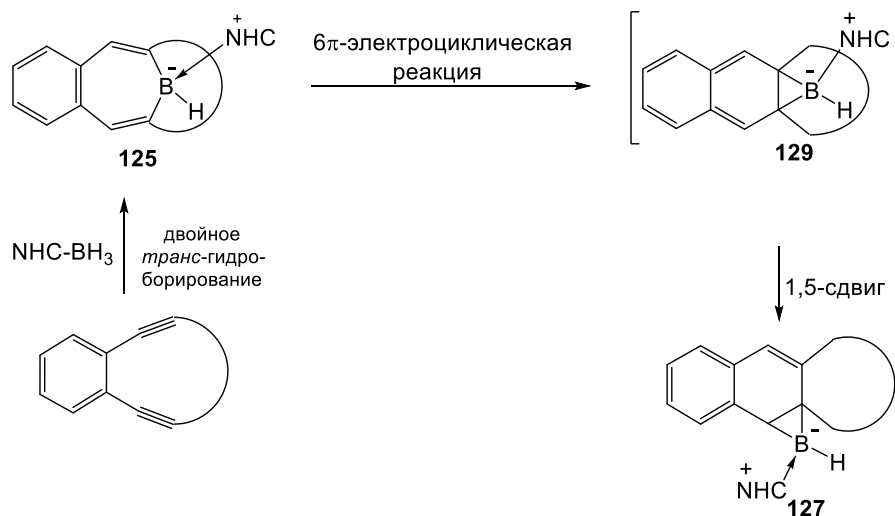


Схема 1.1.4.58 – Предложенный на основе квантовохимических расчетов механизм реакции термической изомеризации борепина **125** в боратиран **127**

В дополнение к приведенным выше экспериментальным работам в литературе опубликованы теоретические исследования, в которых подробно обсуждаются вопросы формирования, устойчивости и электронной структуры бориранов [54–65] и детального понимания механизма обратимой фотоизомеризации *N,C*-хелатных борорганических соединений в

соответствующие борираны [66, 67], которые в данном обзоре не обсуждаются.

1.2 Борирены и боратирены

Борациклопропены (борирены, боратирены) – представляют собой простейший пример непердельных циклических борорганических соединений. Борирены являются борными аналогами циклопропенильных катионов и представляют собой самые малые ароматические системы. Аналогично их алициклическим аналогам (бориранам) они обладают свободной *p*-орбиталью атома бора, способной принять пару свободных электронов от электронодонорной молекулы. Однако в отличие от бориранов борирены проявляют ароматические свойства. Оба π -электрона бориренового кольца полностью делокализованы между *p*-орбиталями атома бора и двух атомов углерода, что придает производным борирена ароматичность, согласно правилу Хюккеля.

Борирены представляют собой яркий пример современной химии, где теоретические расчеты предшествовали экспериментальным исследованиям. Из-за проблем, связанных с выделением и кристаллизацией бориренов, они практически не были экспериментально исследованы до начала 21 века. Интенсивные теоретические исследования с предсказаниями геометрии, термодинамической стабильности и реакционной способности этих трехчленных борсодержащих гетероциклов были начаты в начале 80-х годов прошлого века немецким химиком Schleyer [55–56].

1.2.1 Первые примеры синтеза бориренов

Первые примеры синтеза бориренов появились в 1984 году. Так, в сообщении [68] описан способ получения 1-*трет*-бутилбориренов **130a,b** по реакции (триметилстаннил)алкинов с 1,2-ди-*трет*-бутил-1,2-дихлордидбораном в мягких условиях (Схема 1.2.1.59).

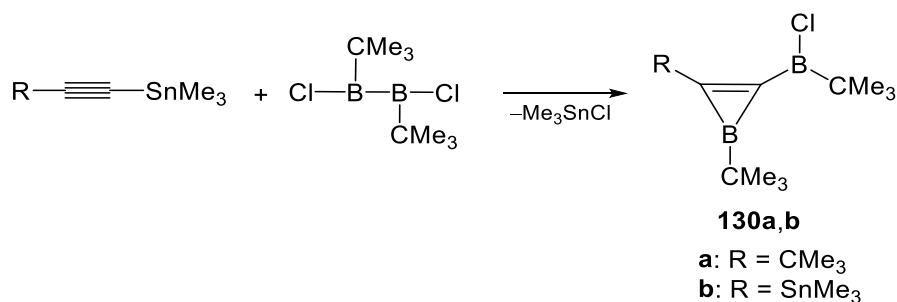


Схема 1.2.1.59 – Синтез бориренов **130a,b** реакцией
 (триметилстаннил)алкинов с 1,2-ди-*трет*-бутил-1,2-дихлордибораном

Борирены **130a,b** были выделены с помощью вакуумной перегонки в виде жидкостей, структура которых установлена с помощью анализа ЯМР ¹H, ¹³C, ¹¹B спектральных данных, ИК- и масс-спектрометрии. Выход выделенных соединений авторами не указан.

При взаимодействии с 4-третбутилпиридином борирен **130a** образует белый кристаллический аддукт **131** (Схема 1.2.1.60). При этом комплексообразование 4-*трет*-бутилпиридина происходит с экзоциклическим атомом бора поскольку в спектре ЯМР ¹¹B наблюдается сильнополюсный сдвиг сигнала атома бора заместителя от δ_B 72 до 9 м.д., тогда как сигнал атома бора бориренового цикла смещается в более слабое поле лишь на 4.0 м.д. (от δ_B 43.0 до 47.0 м.д.). Попытки выделить аналитически чистые кристаллы для рентгеноструктурного анализа не увенчались успехом.

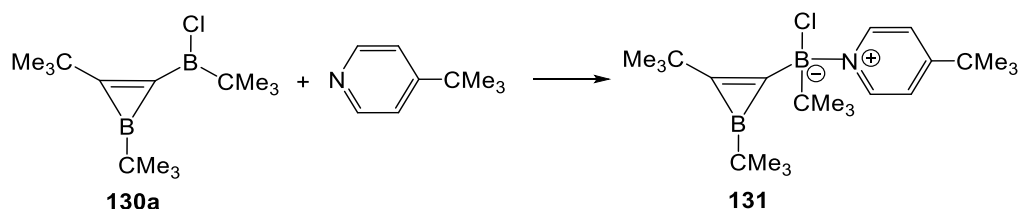


Схема 1.2.1.60 – Образование комплекса борирена **131** с 4-*трет*-
 бутилпиридином

Синтез В-аминобориренов впервые осуществлен в 1984 году в несколько стадий [69]. На первой стадии 1,2,4,3,5-триадиборолан при

взаимодействии с замещенными ацетиленами образует 1,2,3-дитиаборолы **132a–f**, которые в результате последующих реакций с $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ и кипячения с натрием в толуоле в результате элиминирования серы образуют 1-[бис(триметилсилил)амино]борирены **133a–f** с выходом 2–7% (Схема 1.2.1.61). Полученные борирены представляют собой бесцветные, слегка вязкие жидкости. Однако этот метод не получил развития из-за очень низких выходов продуктов реакции.

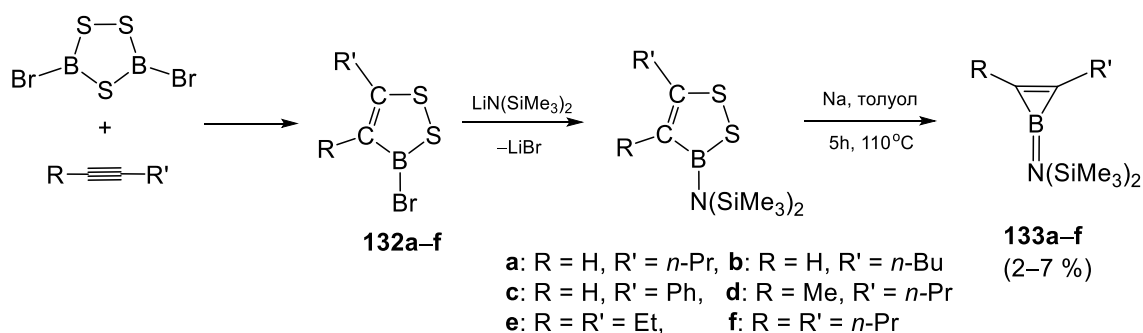


Схема 1.2.1.61 – Синтез В-аминоборириенов **133a–f**

1.2.2 Синтез бор(ат)ириенов фотоизомеризацией алкинилборанов

Исследования в области фотоиницированных превращений органоборанов позволили существенно усовершенствовать методы синтеза бориренов [70–74]. В результате фотоперегруппировки (254 нм, бензол/ТГФ) пиридината дифенил(фенилэтинил)борана **134** получен пиридинат трифенилборирена **135** (Схема 1.2.2.62) [70].

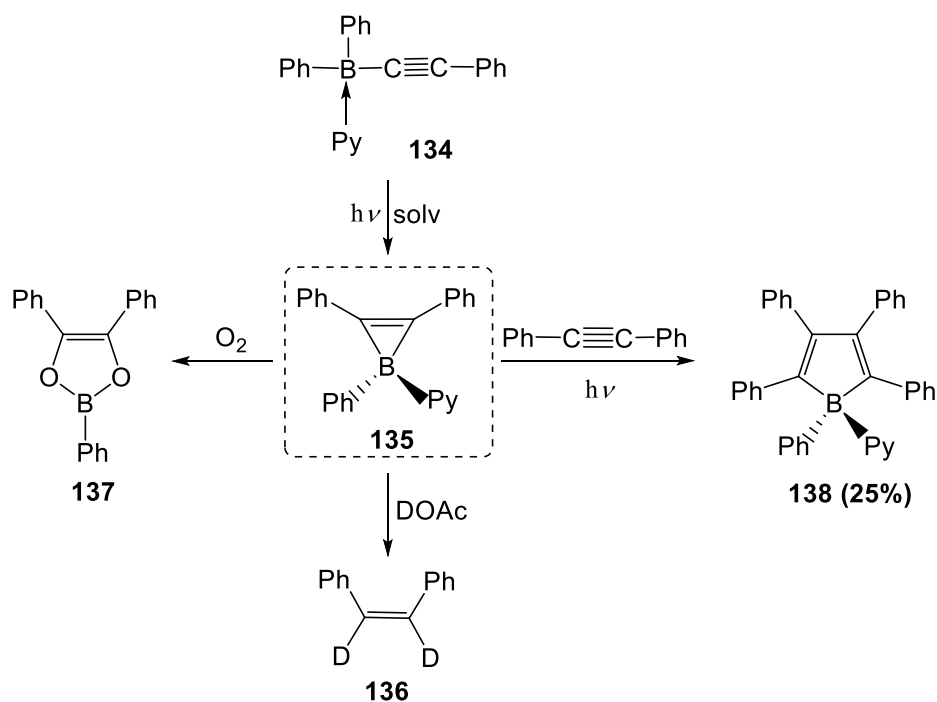


Схема 1.2.2.62 – Фотохимический синтез пиридината трифенилборирена **135** и его химические свойства

Структура комплекса борирена **135** подтверждена данными спектров ^1H ЯМР, масс-спектрами, а также химическими трансформациями. В масс-спектрах наряду с пиками 344 и 345 (для изотопов бора ^{10}B и ^{11}B) пиридината борирена **135**, наблюдаются также пики незакомплексованного борирена – 265 и 266. Кроме этого, обнаружены пики, соответствующие продуктам окисления (m/z 298, диоксaborолан **137**), гидролиза (m/z 189, *цис*-/*транс*-стильбен) и разложения борирена, которые образуются в масс-спектрометре из-за чувствительности борирена к кислороду и влаге. Действием дейтероуксусной кислоты DOAc был получен α, α' -дидейтеро-*цис*-стильбен **136**. В присутствии толана в условиях фотооблучения комплекса борирена **135** происходит расширение трехчленного цикла и образование пиридината пентафенилборора **138** с выходом 25% (Схема 1.2.2.62).

Внедрение молекулы ацетилена происходит исключительно по связи В-С (Путь *a*, схема 1.2.2.63), а не по связи С-С (Путь *b*), что подтверждено

аналогичной реакцией борирена **135** в присутствии ди-*n*-толилацетилена, в результате которой образуется, борол **139**.

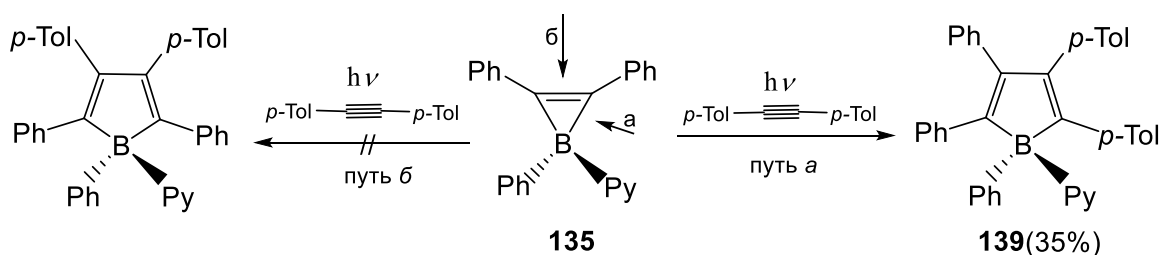


Схема 1.2.2.63 – Взаимодействие пиридината трифенилборирена **135** с ди-*n*-толилацетиленом

В 1987 г. Eisch J. с сотр. [71] осуществили фотоизомеризацию димезитил(арилэтинил)боранов в борирены **140a,b** (Схема 1.2.2.64). Наиболее подходящими растворителями при облучении (при 300 нм) являются тетрагидрофуран или бензол, содержащие небольшое количество пиридина. В этом случае выход фотореакции составляет 70%. В чистом толуоле или бензоле конверсия снижается до 35%. В алифатических растворителях образование бориренов не происходит.

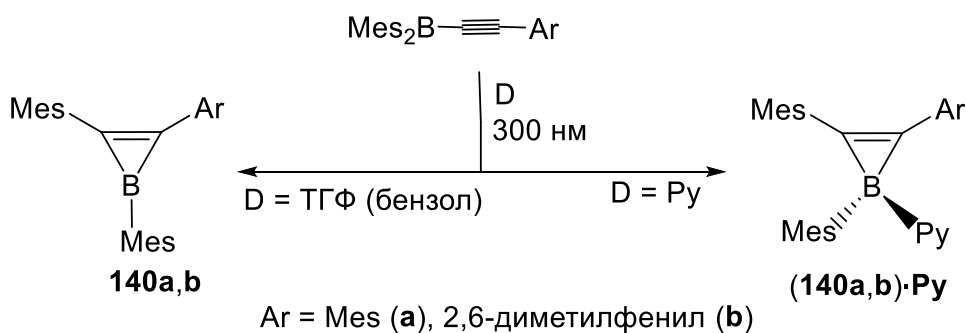


Схема 1.2.2.64 – Фотохимический синтез триарилзамещенных бориренов **140a,b**

Тримезитилборирен **140a** ($t_{пл}=218^{\circ}\text{C}$) достаточно стабилен и при непродолжительном нагревании на воздухе даже при 250°C не разлагается. Рентгеноструктурный анализ тримезитилборирена **140a** показал, что борациклопропеновый фрагмент образует равносторонний треугольник с длинами связей между атомами 1.416–1.417 Å и углом 60° . Последующие экспериментальные исследования показали, что оба π -электрона

бориренового кольца полностью делокализованы между p -орбиталями атома бора и двух атомов углерода и это придает производным борирена ароматичность, согласно правилу Хюккеля. Таким образом, авторам [70–74] удалось подтвердить теоретическое предположение советского и российского химика Вольпина М.Е. [75] о 2π -делокализации электронов ВСС трехчленного кольца.

При длительном окислении **140a** кислородом в толуоле при 25°C наблюдается образование димезитилацетилен, а также небольшого количества 2,4,5-тримезитил-1,3-диокса-2-борола **141** (Схема 1.2.2.65).

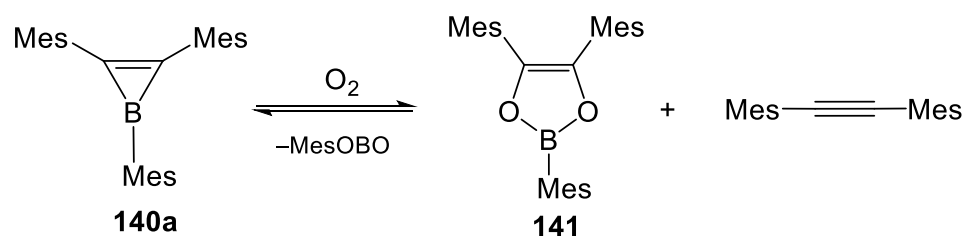


Схема 1.2.2.65 – Окисление 1,2,3-тримезитилборирена **140a** кислородом

При взаимодействии борирена **140a** водой, метанолом, этанолом или уксусной кислотой при 25°C происходит протодоборирование с образованием соответствующего борана **142** (Схема 1.2.2.66). Полное удаление атома бора достигается кипячением **140a** в ледяной уксусной кислоте.

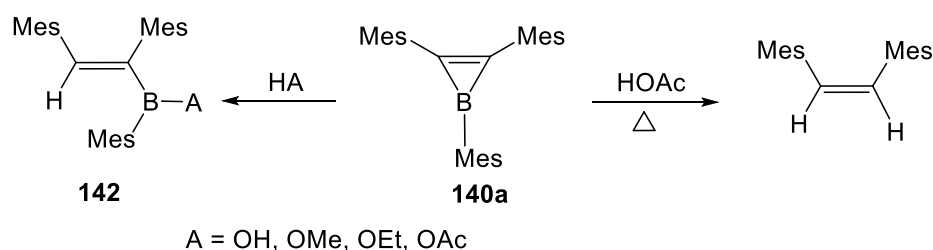


Схема 1.2.2.66 – Протодоборирование борирена **140a**

Известно, что в присутствии основания Льюиса в борорганических соединениях происходит заполнение пустой p -орбитали атома бора с образованием аддуктов [76]. В ненасыщенных борацикланах образование

таких аддуктов нарушает любое π -сопряжение с участием атома бора, и, таким образом, исчезает любая ароматичность или антиароматичность в цикле. Это явление оказалось полезным, например, для модуляции фотофизических свойств боролов [77, 78], поэтому в работе [76] при исследовании реакционной способности бориренов продемонстрировано их поведение в отношении различных оснований Льюиса. Путем фотооблучения димезитилборилфенилацетилен в среде неполярного растворителя был получен 1,2-димезитил-3-фенилборирен **143**, который образует стабильные аддукты **144** и **145** с 4-диметиламинопиридином (DMAP) и 1,3-диметил-2,3-дигидро-1*H*-имидазолом, соответственно (Схема 1.2.2.67). При взаимодействии борирена **143** с пиридином получен соответствующий пиридинат **146**, образующийся в виде твердого осадка желтого цвета при охлаждении реакционной массы до $-40\text{ }^\circ\text{C}$. Фосфорорганические основания не реагируют с бориреном **143**.

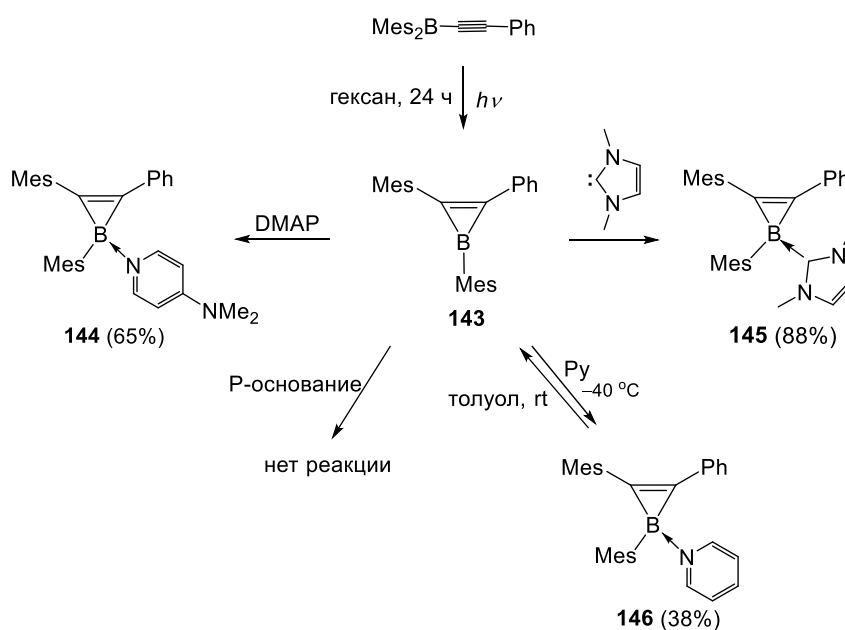


Схема 1.2.2.67 – Синтез 1,2-димезитил-3-фенилборирена **143** и его взаимодействие с основаниями Льюиса

Эксперименты показали, что все перечисленные основания Льюиса можно легко удалить из структуры аддуктов **144–146**. При добавлении трис(пентафторфенил)борана $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ к аддуктам **144–146** образуется

исходный борирен **143** (Схема 1.2.2.68). Полученные результаты показали, что борирены являются более слабыми кислотами Льюиса, чем $B(C_6F_5)_3$.

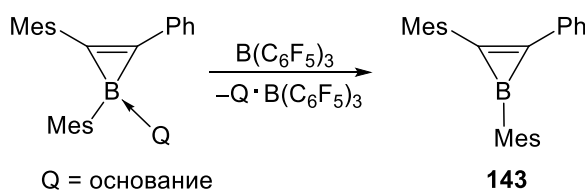


Схема 1.2.2.68 – Взаимодействие аддуктов борирена с $B(C_6F_5)_3$

При взаимодействии 1,2-димезитил-3-фенилборирена **143** с тетраakis(триэтилфосфин)платиной в ТГФ был получен платино-бориреновый комплекс **147** в виде светло-желтых кристаллов (т. пл. 151 °С) (Схема 1.2.2.69) [79].

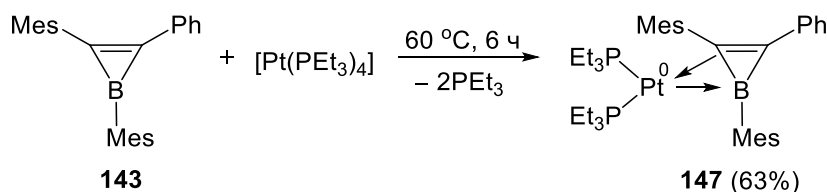


Схема 1.2.2.69 – Взаимодействие борирена **143** с $Pt(PEt_3)_4$

Структура комплекса **147** установлена методом рентгеновской кристаллографии, ЯМР спектроскопии, циклической вольтамперметрии, а также подтверждена квантовохимическими расчетами методом DFT. Показано, что выделенное соединение **147** представляет собой координационный В-С σ -комплекс борирена с $Pt(PEt_3)_2$ в соотношении 1:1.

1.2.3 Синтез бориренов реакцией [2+1]-циклоприсоединения ацетиленов к бориренам [RB:]

Возможность получения бориренов по реакции [2+1]-циклоприсоединения ацетиленов к бориренам [RB:] **148** (Схема 1.2.3.70) и потенциальная ароматичность бориренов впервые была высказана советским ученым Вольпиным в 1962 году [75], когда трехчленные борсодержащие гетероциклы еще не были описаны.

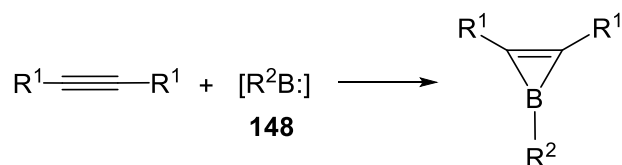


Схема 1.2.3.70 – Схема реакции [2+1]-циклоприсоединения ацетиленов к бориленам **148**

В последующие годы было предпринято несколько попыток синтеза борилена **148** для получения бориренов по реакции [2+1]-циклоприсоединения различными исследовательскими группами (Timms P. [1], van der Kerk [54, 80–82]). Однако удавалось получать только димеры бориренов. Например, в результате совместной низкотемпературной конденсации субгалогенидов BF, BCl, генерируемых пропусканием через твердый бор тригалогенидов бора (BF₃, BCl₃) при высоких температурах, и ацетилена были выделены продукты димеризации бориренов – 1,4-диборациклогексадиены **149a,b** (Схема 1.2.3.71) [1].

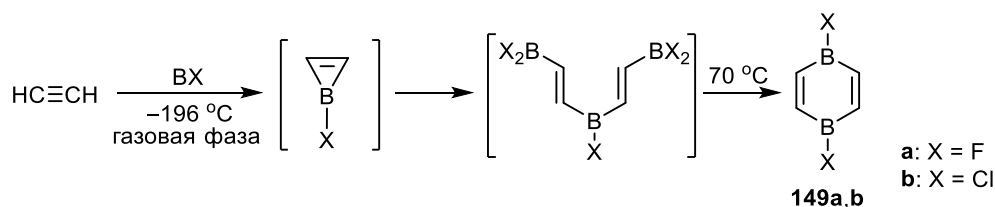


Схема 1.2.3.71 – Взаимодействие ацетилена с субгалогенидами бора BX (X = F, Cl) в газовой фазе

С целью получения *n*-бутилзамещенного борирена **150** по реакции [2+1]-циклоприсоединения осуществлено генерирование борилена кипячением в бензоле системы C₈K/MeBBr₂ в присутствии ди-*n*-бутилацетилена (Схема 1.2.3.71) [80–82]. Однако с помощью вакуумной дистилляции был выделен его димер – 1,4-дибора-2,5-циклогексадиен **151** (*t*_{кип} = 90–100 °C/10⁻⁵ мм рт.ст.), представляющий собой вязкую жидкость желтого цвета, неустойчивую на воздухе. Структура соединения **151** была установлена на основе данных ЯМР ¹H и ГХ-МС. В масс-спектре

обнаружены пики 326, 327 и 328 в соотношении 1:8:16, соответствующие структуре димеризованного продукта **151**. Несмотря на то, что борирен **150** не был выделен, он был предложен в качестве интермедиата.

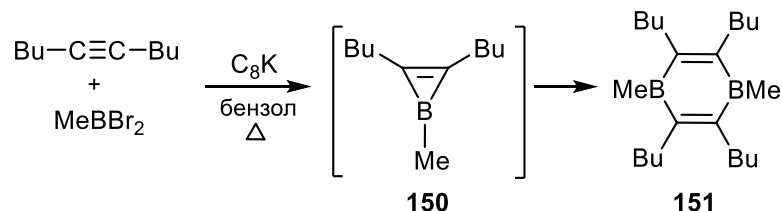


Схема 1.2.3.72 – Взаимодействие *n*-бутилацетилена с MeBBR₂

Взаимодействием трифенилсилилборилена **152**, генерированного в условиях облучения при охлаждении реакционной смеси до $-196\text{ }^\circ\text{C}$, с бис(триметилсилил)ацетиленом получен борирен **153** (Схема 1.2.3.73), который выделен в виде масла желтого цвета и охарактеризован с помощью спектроскопии ¹H ЯМР, ИК и масс-спектрометрии[83].

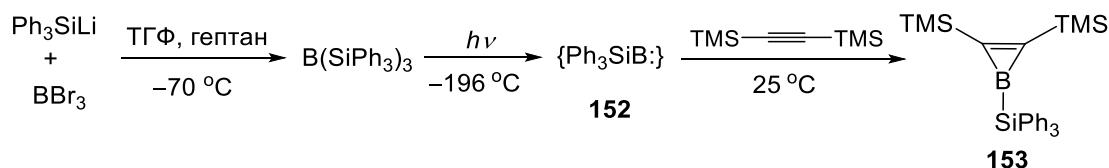


Схема 1.2.3.73 – Синтез борирена **154** по реакции [2+1]-циклоприсоединения борилена **152** к бис(триметилсилил)ацетилену

После синтеза трифенилсилилборилена **152** следует избавляться от растворителя (ТГФ) поскольку при последующем облучении в его присутствии образуется побочный продукт его взаимодействия с молекулой ТГФ – 2-трифенилсилил-1,2-оксаборинан **154** (Рисунок 1.2.3.4).

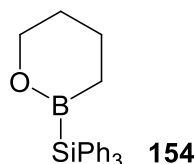


Рисунок 1.2.3.4 – 2-Трифенилсилил-1,2-оксаборинан **154**

По реакции [2+1]-циклоприсоединения получен боратирен **155** в виде натриевой соли (Схема 1.2.3.74) [84]. Об образовании трехчленного борсодержащего цикла судили по химической трансформации в 1,2-дидейтеростильбен, полученный в виде смеси *транс*- и *цис*-форм в соотношении 1:7, соответственно.

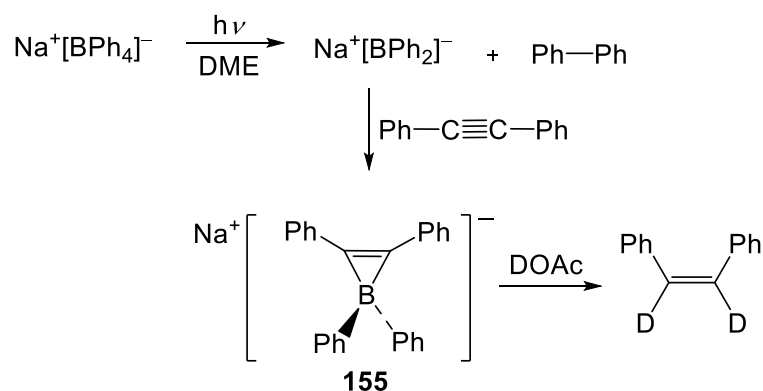


Схема 1.2.3.74 – Синтез тетрафенилборатирена **155**

Более удобный подход к синтезу бориленов реакцией [2+1]-циклоприсоединения предложен в 2005 г. Braunschweig Н. [85]. В качестве источника бориленов авторы [76, 85–88] использовали аминокбориленовые комплексы $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$, которые легко можно получать в обычных условиях в инертной атмосфере на основе переходных металлов VI группы ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$). Таким образом, в выбранных условиях перенос борилена $:\text{B}(\text{SiMe}_3)_2$, образовавшегося в ходе реакции, из координационной сферы металла на тройную связь алкина дает возможность проводить прямой и селективный синтез бориренов. Так, в результате фотолиза металл-бориленовых комплексов $(\text{OC})_5\text{M}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}$) **156a,b** при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ в присутствии симметричных ацетиленов получены В-аминоборирены **157a–d** (Схема 1.2.3.75) [85, 87].

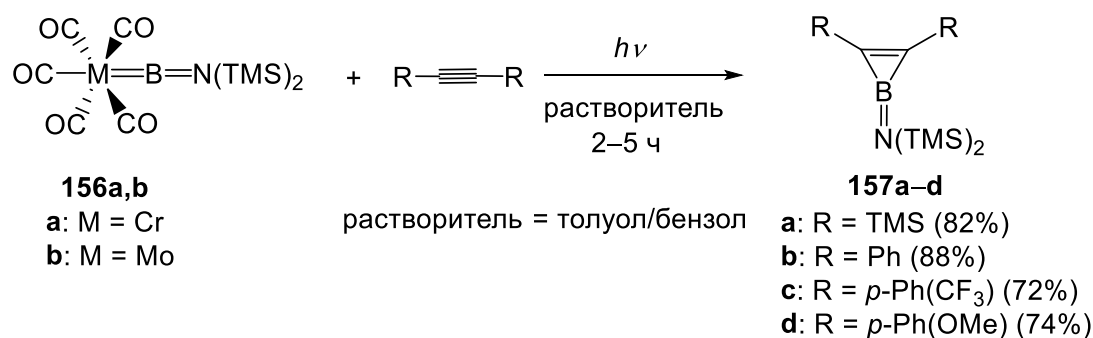


Схема 1.2.3.75 – Синтез В-аминоборириенов **157a–d** фотолизом комплексов **156a,b** в присутствии симметричных ацетиленов

Боририен **157a** был выделен в виде бледно-желтых кристаллов перекристаллизацией из гексана при -60°C и охарактеризован методом рентгеновской спектроскопии. Сравнивая значения длин связей С–С и В–С связей между атомами в боририеновых циклах аминоборириена **157a** и арилборириена **143**, авторы [85] сделали вывод, что характерная делокализация π -электронов в боририеновом цикле ослаблена для соединения **157a** за счет наличия аминогруппы, которая вступает во взаимодействие π -типа с вакантной p -орбиталью атома бора.

Возможность хемоселективного раскрытия боририенового цикла в В-аминоборириенах путем гидроборирования 1-[бис(триметилсилил)амино]-2,3-диэтилборириена **133e** с помощью 9-борабицикло[3.3.1]нонана (9-BBN) с количественным и селективным образованием *цис*-амин(борилвинил)борана **158** продемонстрирована в работе [86] (Схема 1.2.3.76).

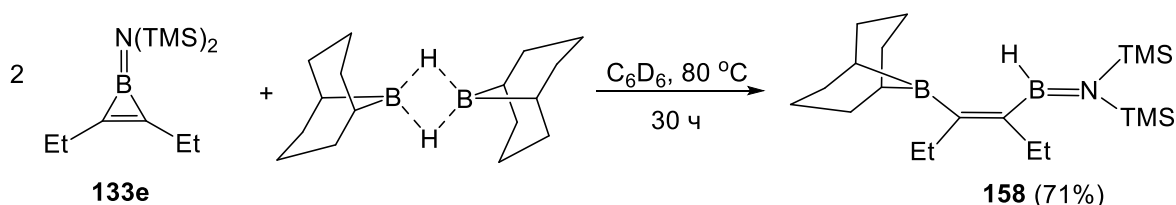


Схема 1.2.3.76 – Взаимодействие В-аминоборириена **133e** с 9-BBN

В развитие этих исследований авторами [76] осуществлен синтез боририенов с использованием ряда ацетиленов, в том числе несимметричных, содержащих в качестве заместителей борильные фрагменты $\text{B}(\text{NMe}_2)_2$. Так,

при фотолизе в течение 12 ч при комнатной температуре аминокоборильного комплекса хрома **156a** в присутствии ацетиленов, содержащих различные функциональные группы, например, $\text{B}(\text{NMe}_2)_2$, Ph и SiMe_3 , образуются аминокборирены **159a–c** (Схема 1.2.3.77).

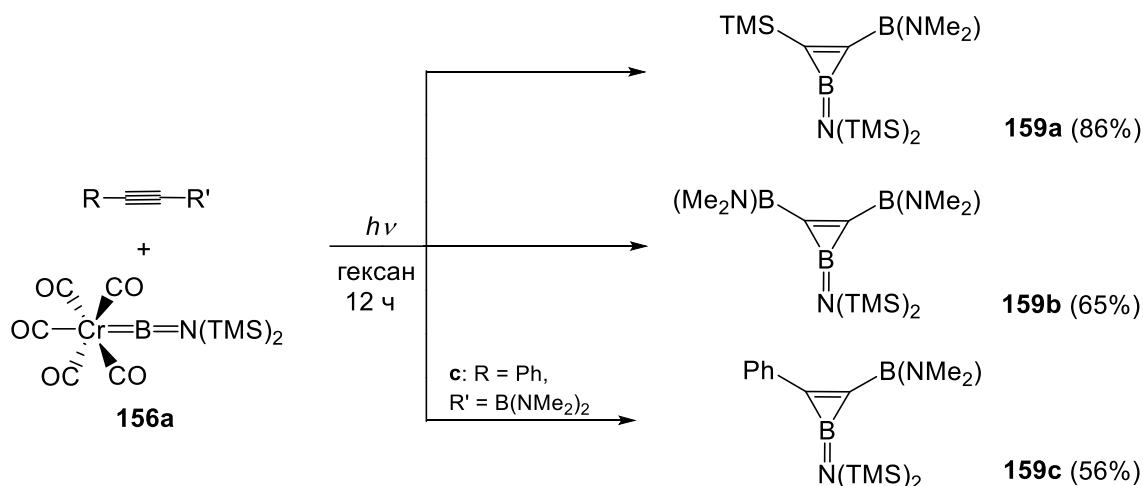


Схема 1.2.3.77 – Синтез В-аминоборириенов **159a–c** фотолизом комплекса **156a** в присутствии несимметричных ацетиленов

Чувствительные к влаге и воздуху аминокборирены **159a–c** были выделены методом фракционной дистилляции при пониженном давлении в виде бледно-желтой твердой массы **159a,b** или масла **159c**. Пригодные для рентгеноструктурного анализа монокристаллы этих соединений получены в пентане при -30°C в течение недели. При длительном хранении в атмосфере аргона моноборилзамещенные аминокборирены **159a,c** разлагаются. В аналогичных условиях диборилзамещенный аминокборирен **159b** проявляет большую стабильность [76]. Также обнаружено, что соединения **159a,b** при температуре более 200°C разлагаются.

Данные РСА о длине связей С–С и В–С и углах между атомами в аминокбориренах показали, что в борирене **159b** с двумя группами $\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ в отличие от борирена **159a** сопряжение бориренового кольца увеличивается, на основе рентгеноструктурного анализа данных.

В работе [76] исследована реакционная способность аминокборириенов **159a–c** по отношению к различным основаниям Льюиса (производным

пиридина, фосфина и имидазола). Установлено, что аминоборирены **159a–c** практически не взаимодействуют с указанными основаниями Льюиса как при комнатной температуре, так и при нагревании до 80 °С, за исключением 1,3-диметилимидазолинилидена-2, образующего аддукты **160a–c** (Схема 1.2.3.78).

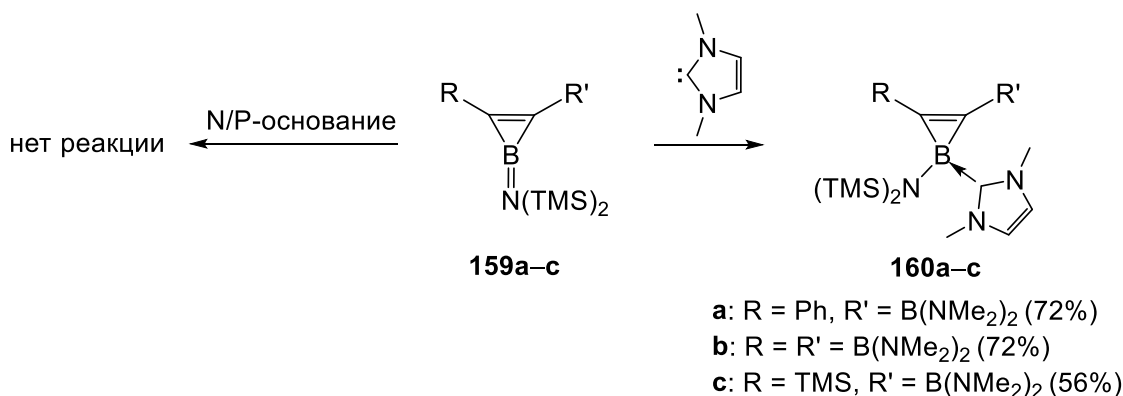


Схема 1.2.3.78 – Взаимодействие В-аминобориренов **159a–c** с основаниями Льюиса

Известно, что соединения бора за счет свободной *p*-орбитали на атоме бора склонны к образованию комплексов с электронодонорными соединениями. Однако В-аминоборирены менее склонны к подобным реакциям кватернизации, поскольку атомы бора и азота в этих соединениях уже связаны ковалентной связью, а неподеленная пара электронов атома азота за счет делокализации со свободной *p*-орбиталью атома бора условно образует двойную связь (B=N). Тем не менее, более сильные основания Льюиса – стабильные карбены, например, 1,3-диметил-2,3-дигидро-1*H*-имидазол, образуют прочные аддукты с аминобориренами. Следует отметить, что для аминобориренов **160a–c**, содержащих борильные заместители, кватернизация экзоциклических атомов бора не наблюдается, даже при добавлении избытка карбена.

Поскольку π -сопряженные системы на основе бора привлекают внимание исследователей своими уникальными фотофизическими свойствами и возможностью применения в качестве материалов для

электроники [89, 90], исследования в области синтеза бориренов получили свое дальнейшее развитие. Так, путем фотохимического переноса борирена из аминобориренового комплекса $[(OC)_5Cr=B=N(SiMe_3)_2]$ **156a** к σ -алкинильному комплексу платины $[Cl(PMe_3)_2Pt-C\equiv CPh]$ впервые синтезирован комплекс борирен–переходный металл **161** (Схема 1.2.3.79) [91]. В качестве субстратов были выбраны Pt-алкинилы – важный класс металлоорганических соединений, применяемых в оптоэлектронике.

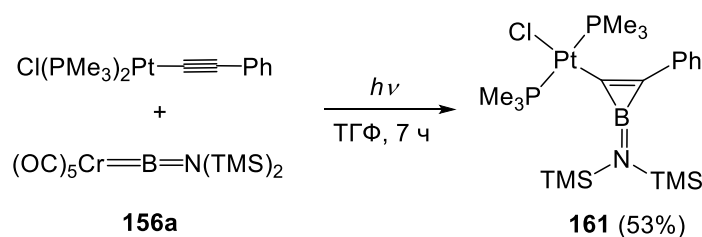


Схема 1.2.3.79 – Синтез борирена **161** фотолизом комплекса **156a** в присутствии σ -алкинильного комплекса платины

Платина-замещенный аминоборирен **161** был выделен в виде аналитически чистых кристаллов с выходом ~53% путем фильтрации из реакционной смеси и последующей кристаллизации из гексана при $-60^\circ C$.

Облучение борирена **161** в токе сухого аргона в течение 4 дней при комнатной температуре приводит к внутримолекулярной фотоперегруппировке с раскрытием бориренового цикла и образованию нового борофосфорорганического соединения ациклического строения **162** (Схема 1.2.3.80). Продукт фотохимической перегруппировки – Pt-алкинильный комплекс *trans*- $[Cl(PMe_3)_2PtBN(SiMe_3)_2C\equiv CPh]$ **162**, был выделен перекристаллизацией из смеси толуол/гексан при $-30^\circ C$ с выходом 65% и охарактеризован спектральными методами и рентгеновской кристаллографией [92].

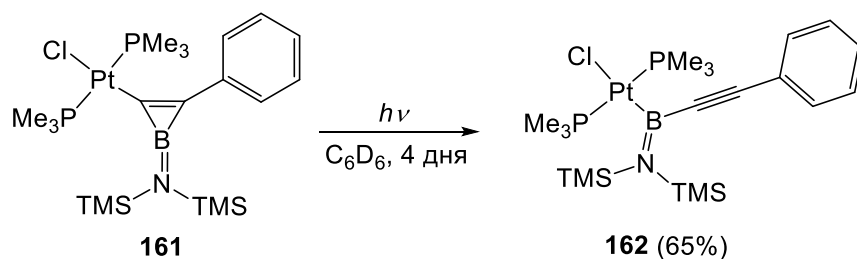


Схема 1.2.3.80 – Облучение аминоборирена **161**

Как известно, под действием кислоты Бренстеда (вода, метанол, этанол, уксусная кислота) или в реакции гидроборирования, например, с помощью 9-VBN [86] при 25 °С происходит раскрытие бориренового кольца путем расщепления одной эндоциклической связи В–С. Так, в работе [92] изучена реакционная способность Pt-замещенного аминоборирена **161** по отношению к типичному протонному реагенту HCl (Схема 1.2.3.81). В результате взаимодействия также наблюдается раскрытие бориренового кольца с образованием соответствующего амино(винил)борана **163**, который выделен перекристаллизацией из гексана при –30 °С в виде бесцветных кристаллов.

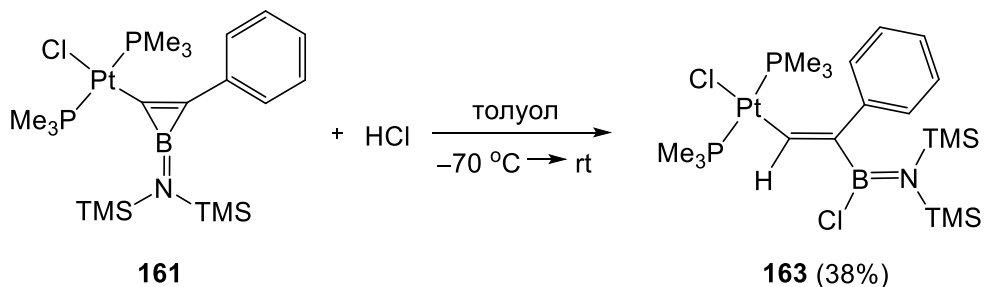


Схема 1.2.3.81 – Взаимодействие аминоборирена **161** с HCl

Авторы предположили, что экзоциклическая связь В–N в выбранных условиях будет расщепляться под действием трибромида бора с образованием Pt-замещенного 1-бромборирена **164**, как показано на схеме 1.2.3.82. Однако выяснилось, что взаимодействие аминоборирена **161** с BBr₃ не приводит к разрыву связи В–N и образованию 1-бромзамещенного аминоборирена **164**, а вместо этого происходит реакция замещения атома хлора на атом брома в Pt-содержащем фрагменте молекулы, в результате чего образуется борирен *trans*-[Br(PMe₃)₂Pt{μ-BN(SiMe₃)₂C=C}Ph] **165** [92].

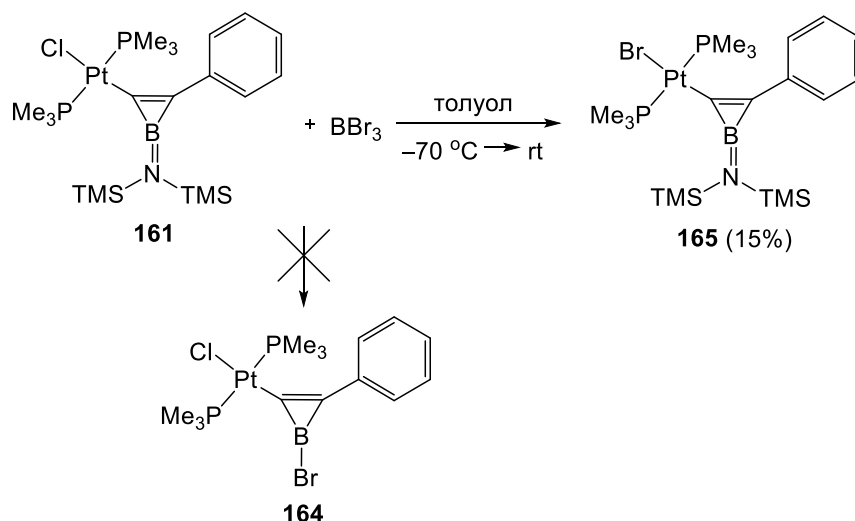


Схема 1.2.3.82 – Взаимодействие аминоборирена **161** с BBr_3

С целью изучения влияния экзоциклических заместителей при атоме бора в структуре бориренов на их свойства в качестве источника борилена использовали другой источник борилена, который обеспечивал альтернативное замещение при атоме бора. Так, вместо комплекса $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ **156a**, позволяющего в присутствии алкинов синтезировать аминоборирены, бы использован бориленовый комплекс железа $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BFe}(\text{CO})_2(\text{Cp})]$ **166** (Схема 1.2.3.83) [93–95]. Фотооблучение **166** в присутствии 1,2-бис(триметилсилил)этина в течение получаса приводит к количественному образованию нового В-ферроборирена **167**, структура которого установлена спектральными методами анализа ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{11}B . При длительном стоянии в растворе при $-30\text{ }^\circ\text{C}$ В-ферроборирен **167** выпадал в виде желтых кристаллов, что позволило авторам подтвердить структуру нового В-ферроборирена с помощью рентгеноструктурного анализа.

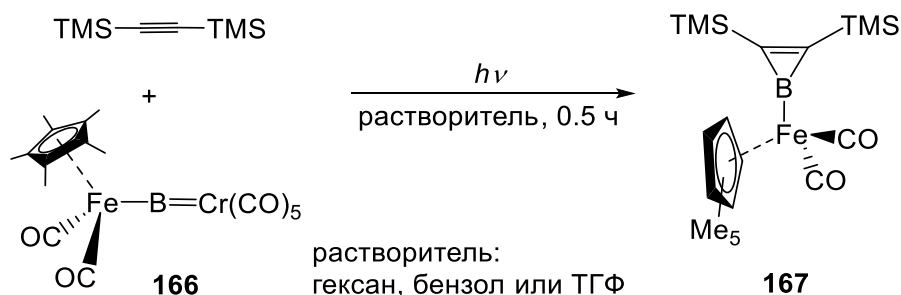


Схема 1.2.3.83 – Синтез *B*-ферроборирена **167** фотолизом комплекса **166** в присутствии 1,2-бис(триметилсилил)этина

Показано [95], что взаимодействие *B*-ферроборирена **167** с карбенами сопровождается гетеролитическим разрывом связи *B*–*Fe* с получением нового класса борсодержащих гетероциклов – катионам борирония **168a,b** (Схема 1.2.3.84).

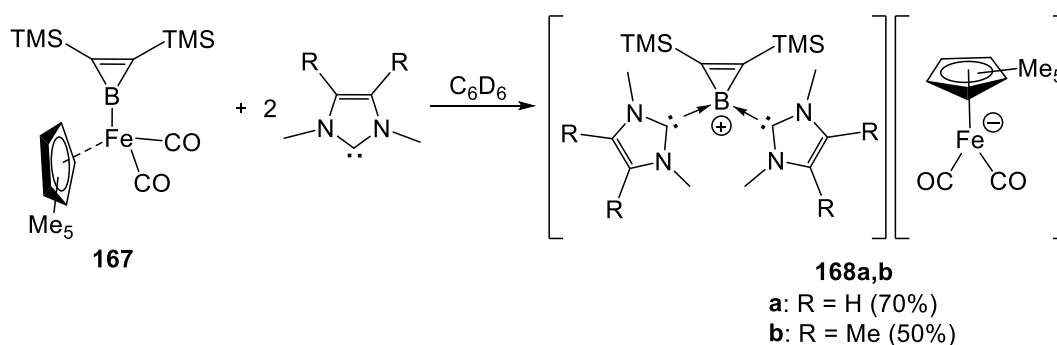


Схема 1.2.3.84 – Взаимодействие *B*-ферроборирена **167** с карбенами

По окончании реакции соединение **168a** сразу же осаждалось из раствора в виде соли оранжевого цвета, в то время как соединение **168b** в виде соли красного цвета было получено только лишь после удаления растворителя из реакционной массы, последующего промывания пентаном и перекристаллизацией из ТГФ. Структура соединений **168a,b** надежно доказана методами мультядерной ЯМР спектроскопии и РСА. Таким образом, взаимодействием *B*-ферроборирена с двукратным избытком *N*-гетероциклического карбена впервые получены борироний-катионы $[(BC_2)R_2L_2]^+$, содержащие в качестве катиона борирен, лигированный двумя карбенами [95]. Авторы считают, что малый размер бориренового кольца в **168a,b** является ключевым фактором, позволяющим двум громоздким

карбенам связываться с атомом бора. Реакция основана на необычной способности аниона $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{OC})_2]$ выступать в роли уходящей группы, при этом использование некоординированных карбенов для разрыва связи металл–элемент достаточно редкое явление.

Первый пример синтеза комплекса с η^3 -координированным к атому металла бориреновым лигандом описан в работе [96]. В результате фотолитического переноса арилбориленового лиганда из комплекса хрома **169** на дифенилацетилен синтезирован хром-бориреновый комплекс **170** (Схема 1.2.3.85).

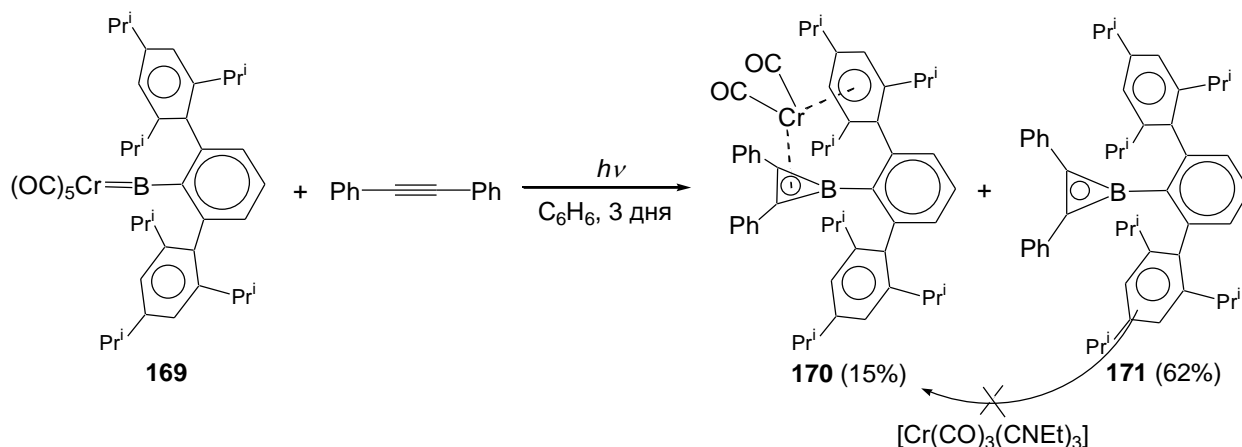


Схема 1.2.3.85 – Синтез борирена **170** и его комплекса **171** фотолизом соединения **169** в присутствии дифенилацетилена

Реакция сопровождается потерей трех лигандов CO. Анализ спектров ЯМР ^1H реакционной массы показал, что арилбориленовый комплекс **169** реагирует с дифенилацетиленом с образованием двух соединений **170** и **171** в соотношении 1:4. Бориреновый комплекс **170** был выделен в виде кристаллов с выходом 15% наряду с соответствующим «свободным» бориреном **171** (62%) путем перекристаллизации при $-30\text{ }^\circ\text{C}$.

Согласно РСА комплекс **170** характеризуется наличием η^3 -бориренового остова, одновременно связанного с фрагментом $\text{Cr}(\text{CO})_2$ и фенильным лигандом. Комплекс **170** авторы [96] рассматривают как классический полусэндвичевый комплекс, в котором одна из трех CO-групп

заменена двухэлектронным бориреновым лигандом. Данные РСА позволили найти отличительные особенности «свободного» борирена **171** и π -связанного мооядерного бориренового комплекса **170**. Интересен факт, что в спектре ЯМР ^{11}B для комплекса **170** не наблюдается сигнала атома бора, в то время как свободный борирен **171** имеет характерный для бориренов химический сдвиг атома бора в спектре ЯМР ^{11}B ($\delta_{\text{B}} = 33.0$ м.д.).

Таким образом, показано [96], что арилзамещенный бориленовый комплекс хрома **169**, как и его более насыщенные электронами амино(железо)органические аналоги, может быть источником борилена для получения соответствующих бориренов.

Возможность получения в аналогичных условиях *бис*-аминобориренов **172** продемонстрирована в работе [85] на примере фотолиза комплексного соединения $(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{B}(\text{SiMe}_3)_2$ **156b** в присутствии 1,4-*бис*(триметилсилил)-бута-1,3-диина (Схема 1.2.3.86).

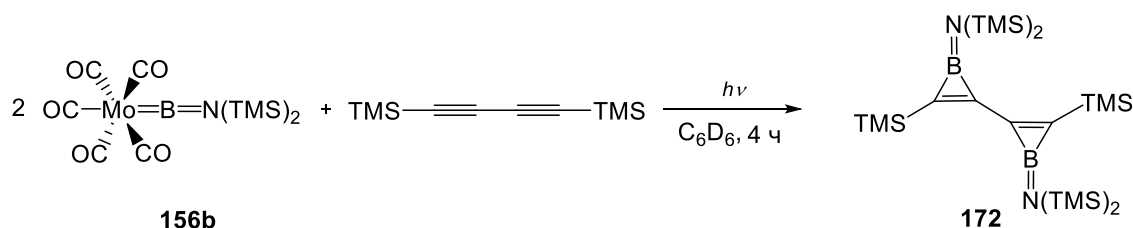


Схема 1.2.3.86 – Синтез *бис*-борирена **172** фотолизом комплекса **156b** в присутствии 1,4-*бис*(триметилсилил)-бута-1,3-диина

Структура полученного *бис*-борирена **172** надежно установлена методами спектроскопии ЯМР (1D и 2D) и масс-спектроскопии.

Фотолиз аминобориленовых комплексов на основе хрома и молибдена при комнатной температуре успешно проходит в присутствии ароматических диенов с образованием новых *бис*-аминобориренов с высокими выходами [87]. Так, при УФ-облучении раствора комплекса $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{B}(\text{SiMe}_3)_2]$ **156a** в ТГФ бледно-желтого цвета с ароматическими диенами, такими как 1,4-дифенилбута-1,3-диин или 1,4-*бис*(4-метоксифенил)бута-1,3-диин при

комнатной температуре в течение 8 ч были получены *бис*-аминоборирены **173a,b** (Схема 1.2.3.87). Спектральные данные ЯМР ^1H и ^{11}B для соединений **173a,b** свидетельствует о высокой симметрии молекулы в растворе и быстром вращении вокруг связи B–N при комнатной температуре).

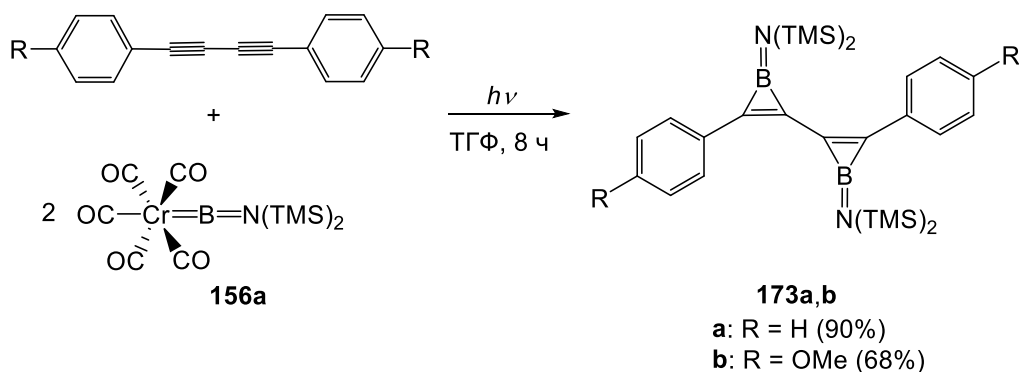


Схема 1.2.3.87 – Синтез *бис*-бориренов **173a,b** фотолизом комплекса **156a** в присутствии 1,4-диарил-1,3-бутадиенов

В аналогичные реакции с борильными комплексами хрома и молибдена **156a,b** вступают диены (1,4-*бис*(триметилсилилэтинил)бензол или 2,5-*бис*(4-*N,N*-диметиламинофенилэтинил)тиофен), в которых тройные связи разделены сопряженным ароматическим или гетероароматическим спейсером (Схема 1.2.3.88).

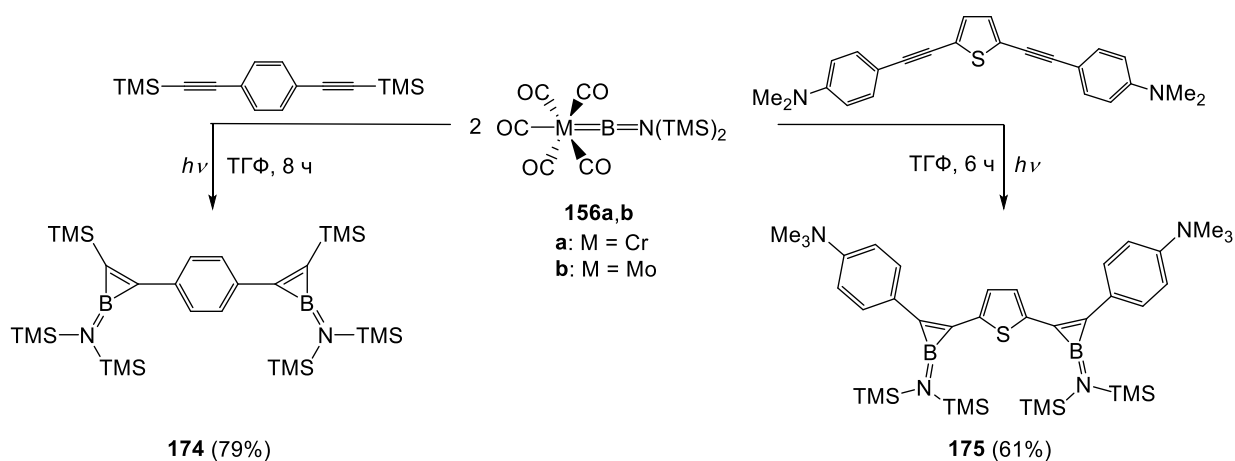


Схема 1.2.3.88 – Синтез *бис*-бориренов **174**, **175** фотолизом комплексов **156a,b** в присутствии 1,4-*бис*(триметилсилилэтинил)бензола или 2,5-*бис*(4-*N,N*-диметиламинофенилэтинил)тиофена

Полученные *бис*-борилены **174** и **175** представляют собой твердые аморфные вещества чувствительные к воздуху и влаге. *Бис*-борилены **173a,b** и **174** являются первыми структурно-охарактеризованными *бис*-бориленами с расширенной системой π -сопряжения, включающую трехкоординированные борные центры.

Расчетные и экспериментальные данные, выполненные авторами для аминокбориленов [87], подтверждают представление о том, что B=N связь в этих соединениях является слабой двойной связью. Ее π -вклад уменьшается вследствие включения p_z -орбитали атома бора в 2π -электронное ароматическое кольцо.

Использование в качестве исходных мономеров *транс*-*бис*(алкинил)платиновых прекурсоров позволяет получать борорганические гибридные молекулы, содержащие в своей структуре два бориреновых фрагмента, разделенных атомом платины [97]. Так, в бензоле или гексане при УФ-облучении в течение 6 ч при фотолизе комплекса $[(OC)_5Cr=B=N(SiMe_3)_2]$ **156a** с переносом борилена к *бис*(алкинил)платиновому комплексу **176** были синтезированы *транс*-*бис*(борирен)платиновые комплексы **177a–c** (Схема 1.2.3.89).

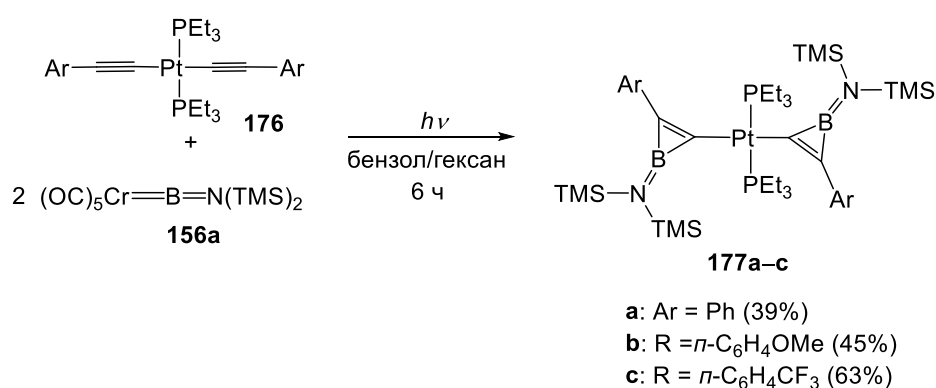


Схема 1.2.3.89 – Синтез *бис*-бориленов **177a–c** фотолизом комплекса **156a** в присутствии *бис*(алкинил)платины **176**

Чувствительные к влаге и воздуху продукты реакции **177a–c** были выделены в виде желтых кристаллов с удовлетворительными выходами 39–

63% хроматографическим методом на специально подготовленном силикагеле с последующей перекристаллизацией из гексаметилдисилоксана. В инертной атмосфере *бис*-борирены **177a–c** можно хранить неограниченное время.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{31}P , ^{195}Pt полученных комплексов показали двойной набор сигналов, что, по мнению авторов, соответствует разным конформациям (*син*- и *анти*-) бориреновых фрагментов, разделенных относительно друг друга атомом платины. Наблюдаемое в этих системах удвоение сигналов ЯМР указывает на существование между атомом платины и бориреновыми кольцами вращательного барьера. Возможно, именно это приводит к образованию двух конформационных изомеров, в которых бориреновые фрагменты либо удерживаются на одной стороне плоскости PtX_2L_2 , либо смещены относительно этой плоскости (*син*- и *анти*-конформации). Спектральные эксперименты при различных температурах позволили установить, что затруднение вращения связей внутри молекулы является результатом не стерических факторов, а сильного электронного сопряжения между платиновым ядром и двойной борирен–ароматической системой, что является причиной компланарности в твердом состоянии [97]. Это взаимодействие демонстрирует совершенно новые фотофизические свойства полученных *бис*-бориренов по сравнению с ранее полученными *моно*-бориренами. Впервые полученные и исследование комплексные соединения **177a–c**, в которых два бориреновых кольца взаимно компланарны за счет сильного π -электронного взаимодействия, по мнению авторов [97] можно успешно использовать при разработке новых оптоэлектронных устройств.

Вместо облучения для генерирования борилена в присутствии ацетиленов в синтезе бориренов по реакции [2+1]-циклоприсоединения используется также нагревание.

Так, термохимическая реакция таких алкинов, как димезитилэтин, 4,4'-(этин-1,2-диил)бис(*N,N*-диметиланилин, бис{бис(диметиламино)борил}этин, 1-триметилсилил-2-бис(диметиламино)борилэтин с комплексом **166** приводит к селективному образованию *B*-металлированных бориренов **178a–d** (Схема 1.2.3.90) [93]. В зависимости от природы исходного ацетилена реакция завершается за 3–5 часов. Полученные *B*-ферроборирены сначала вакуумировали, затем перекристаллизовывали из гексана с получением желто-оранжевых кристаллов бориренов **178a–d** с выходами 24–61%. Побочный продукт $\text{Cr}(\text{CO})_6$ отделяли сублимацией.

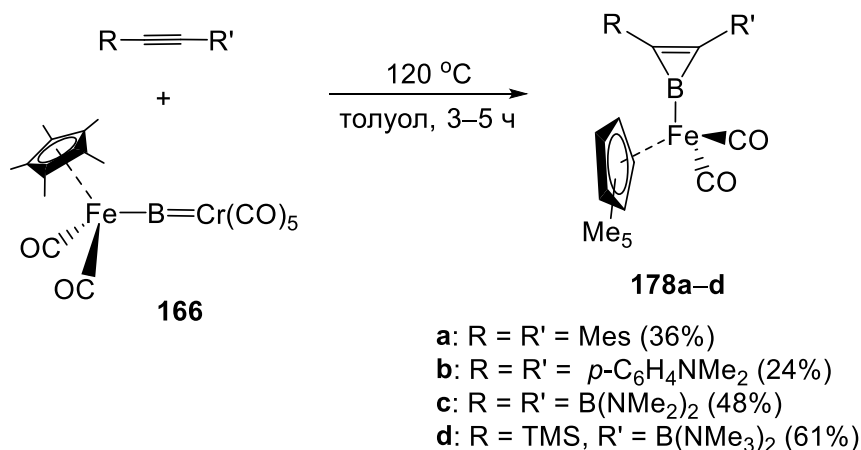


Схема 1.2.3.90 – Синтез *B*-ферробориренов **178a–d** термолизом комплекса **166** в присутствии ацетиленов

Аналогично, нагреванием 1,4-бис(триметилсилил)бута-1,3-диена с двукратным избытком комплекса **166** в ксилоле был получен бис-(*B*-ферроборирен) **179** (Схема 1.2.3.91) [94].

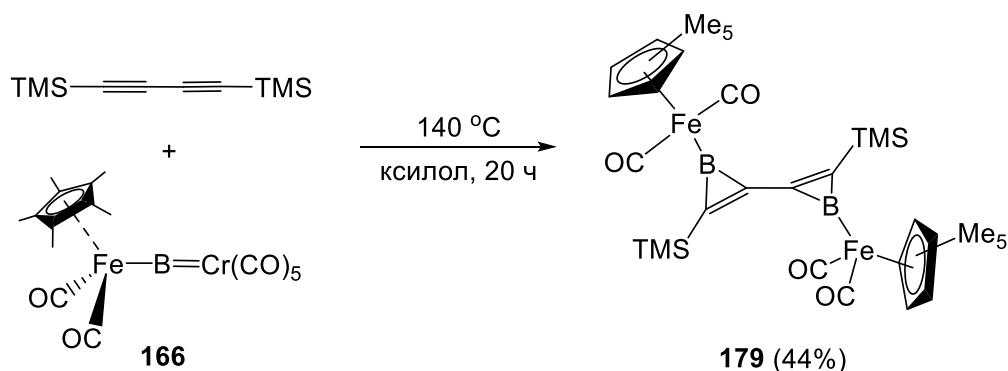


Схема 1.2.3.91 – Синтез *бис*-(*B*-ферроборирена) **179** термолизом комплекса **166** в присутствии 1,4-*бис*(триметилсилил)бута-1,3-диена

Рентгено-структурное исследование комплекса **179** показало, что расстояние между взаимно ортогональными бориреновыми кольцами, связанными углерод-углеродной связью составляет 1.413 Å. Это гораздо меньше, чем аналогичная связь между двумя sp^2 -гибридизованными атомами углерода типичного бифенила, что может объяснить делокализацией π -электронов двойных связей в трехчленных бориренах. Действительно, DFT-расчеты показали отчетливую делокализацию π -электронов в кольцах бориренов, в которую значительный вклад вносят d -электроны атома Fe [94].

1.2.4 Методы синтеза бензобориренов

Бензоборирены – изоэлектронные аналоги бензоциклопропенильных ионов – представляют собой пример нестабильных высоконапряженных молекул, обладающих сопряженной с атомом бора ароматической системой. Эти соединения представляют большой теоретический и практический интерес не только для химиков, но и для физиков. Исследования авторов [98–106] внесли заметный вклад в развитие химии бензобориренов.

Первые неудачные попытки синтеза бензобориренов термолизом арилгалогенборанов, а также восстановлением их с помощью лития в конце 80-х и начале 90-х годов XX века описаны в работах немецких химиков Kaufmann и Schacht. [98, 99]. Позднее Bettinger и Kaiser [100–102] впервые идентифицировали эту «неуловимую» молекулу бензоборирена **180**,

образующуюся при взаимодействии атомарного бора с дейтеробензолом (Схема 1.2.4.92), методом масс-спектропии в газовой фазе на молекулярном уровне с помощью экспериментов со скрещенными молекулярными пучками. Использование наряду с физико-химическими экспериментами расчетных компьютерных методов позволило описать радикальный механизм реакции образования бензоборирена [101].

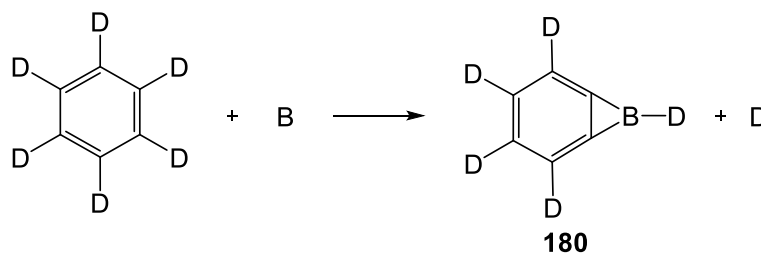


Схема 1.2.4.92 – Образование бензоборирена **180** при взаимодействии атомарного бора с дейтеробензолом

При фотооблучении дийодфенилборана **181** в твердом аргоне при 10 К был получен В-йодобензоборирен **182** (Схема 1.2.4.93) [103]. Впервые для производного бензоборирена был зарегистрирован спектр ИК-поглощения.

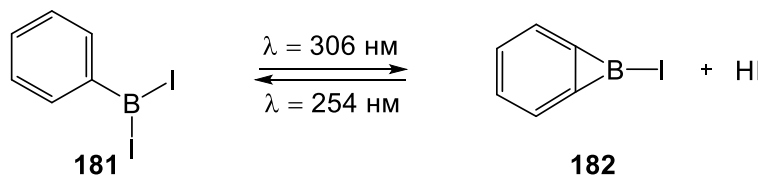


Схема 1.2.4.93 – Фотолиз дийодфенилборана **181** с получением В-йодобензоборирена **182**

Лишь в 2018 году молекула бензоборирена была спектрально идентифицирована методом спектроскопии ЯМР при нормальных условиях. Бензоаннелированный борирен **184** в виде комплекса с 1,3-диизопропил-4,5-диметилимидазолин-2-илиденом был синтезирован восстановлением борана **183** трет-бутиллитием (Схема 1.2.4.94) [104]. Наряду с бензобориреном **184** в этой реакции образуется небольшое количество дигидроборана **185**.

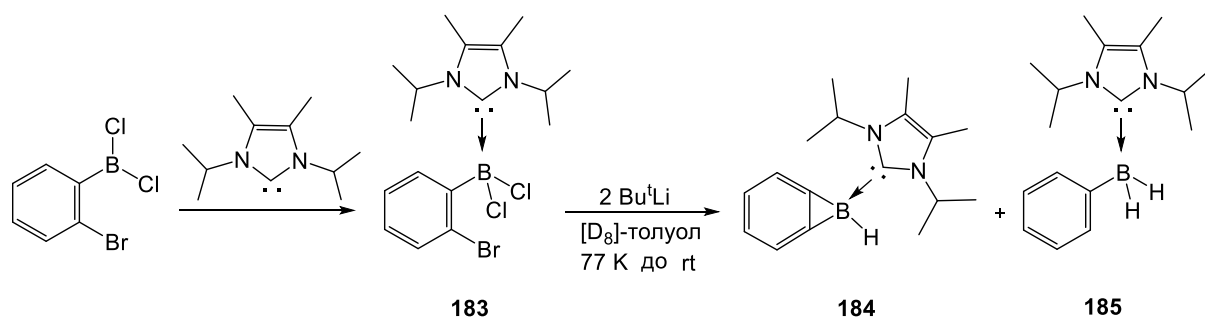


Схема 1.2.4.94 – Синтез бензоборирена **184** восстановлением борана **183** с помощью *t*-BuLi

С целью получения монокристаллов бензоборирена **184** его длительное время выдерживали в ацетонитриле при $-35\text{ }^\circ\text{C}$. Однако в этих условиях бензоборирен **184** димеризуется до 9,10-дигидро-9,10-дибораантрацена **186** (Схема 1.2.4.95), структура которого установлена с помощью РСА.

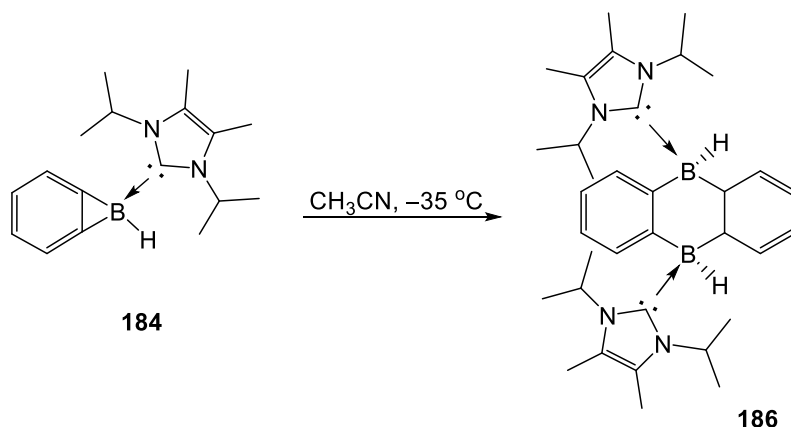


Схема 1.2.4.95 – Димеризация бензоборирена **184**

Ненасыщенные трехчленные циклические борорганические соединения (борирены, бензоборирены) представляют огромный интерес для исследователей, однако область практического использования их в качестве π -сопряженных борсодержащих структурных материалов еще недостаточно исследована. Прогресс в этой области достигнут путем синтеза бориренов, в которых атомы бора кватернизованы с помощью оснований Льюиса, чтобы ароматичность по желанию могла быть направленно изменена.

1.3 Заключение по литературному обзору

В обзоре обобщены и систематизированы исследования в области синтеза, физико-химических свойств и перспектив использования насыщенных и ненасыщенных трехчленных борсодержащих карбоциклов с одним атомом бора – бориранов, бориренов. Высокая нестабильность этих соединений при взаимодействии с кислородом воздуха или хранении при комнатной температуре чрезвычайно ограничивала исследование свойств и области их практического применения.

За последние 15 лет разработаны новые методы и подходы к синтезу трехчленных борацикланов – реакции фотохимической изомеризации органоборанов, двойного гидроборирования диалкилацетиленкарбоксилатов с помощью имидазол-2-илиденборанов, [2+1]-циклоприсоединения бориренов к алкинам. К числу наиболее многообещающих методов следует назвать реакцию фотоизомеризации хелатированных органоборанов в соответствующие борираны, которые перспективны при создании на их основе новых типов фотоуправляемых молекулярных переключателей для молекулярной электроники и фотоники.

Огромный практический интерес для исследователей представляют борирены, однако практическое использование их в качестве π -сопряженных борсодержащих структурных материалов еще недостаточно изучено. Однако несмотря на то, что эти исследования находятся на начальном этапе, уже полученные результаты свидетельствуют о перспективности данного направления исследований с точки зрения создания уникальных по своим свойствам борсодержащих функциональных материалов для сенсорных датчиков, светоизлучающих и электронных устройств.

Следует отметить, что, несмотря на представленный в обзоре ассортимент методов синтеза бориранов и бориренов, в мировой литературе совершенно отсутствуют сведения об использовании катализаторов в синтезе этих соединений. В связи с этим, в настоящей диссертационной работе

выполнены исследования, направленные на разработку нового каталитического метода синтеза бориранов взаимодействием α -олефинов с RBCl_2 под действием катализатора Cr_2TiCl_2 в присутствии акцептора галоген-ионов Mg.

ГЛАВА 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1 Циклоборирование α -олефинов с помощью $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$, катализируемое Cp_2TiCl_2

Для реализации запланированной 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 Cp_2TiCl_2 в присутствии металлического магния (акцептор ионов хлора). Опираясь на ранее полученные результаты по каталитическому циклоалюминированию α -олефинов и ацетиленов с помощью EtAlCl_2 в присутствии катализаторов на основе комплексов титана (реакция Джемилева), приводящему к алюминачклопропанам и алюминачклопропенам, при котором ключевыми интермедиатами являются титанацклопропаны, можно предположить, что замена атома Ti в интермедиатных титанацклопропанах **1** на атом бора с помощью галогенидов бора, например BCl_3 , приведет к соответствующим бориранам **2** (Схема 2.1.1).

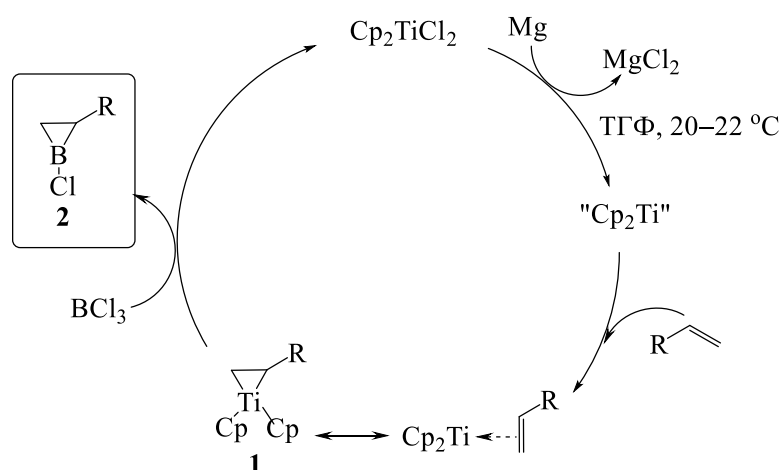


Схема 2.1.1 – Предполагаемая схема механизма реакции циклоборирования α -олефинов с помощью BCl_3 под действием катализатора Cp_2TiCl_2 .

В качестве модельной реакции выбрано взаимодействие окт-1-ена с $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ в присутствии каталитических количеств Cp_2TiCl_2 и Mg в

разработанных условиях (окт-1-ен : $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$: Mg : $[\text{Ti}] = 1 : 2 : 1 : 0.2$, ТГФ, 20–22°C, 14 ч). В результате реакции получен 1-хлор-2-гексилбориран **3** (Схема 2.1.2), который идентифицирован методом мультиядерной ^1H , ^{13}C , ^{11}B ЯМР спектроскопии.

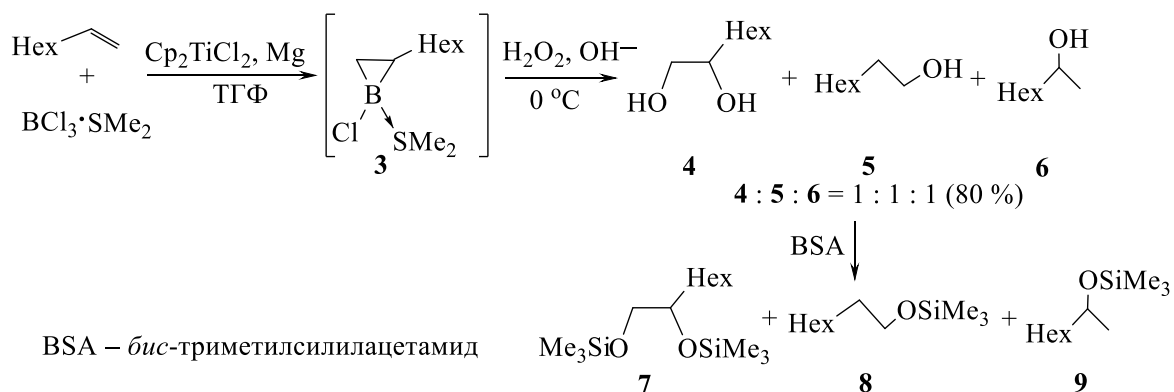


Схема 2.1.2 – Синтез 1-хлор-2-гексилборирана **3** взаимодействием окт-1-ена с $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ в присутствии Cp_2TiCl_2

ABC спиновая система охарактеризована с помощью двумерных экспериментов (Рисунок 2.1.1). Метиленовые протоны бориранового цикла являются диастереотопными за счет хирального центра C^2 и различие значений химических сдвигов достигает Δ 1.01 м.д. [$\delta(\text{C}^3\text{H}^a)$ –0.45 м.д., $\delta(\text{C}^3\text{H}^b)$ 0.56 м.д.]. В спектре HSQC они имеют кросс-пики с сигналом атома углерода при 17.20 м.д., а в гомоядерном COSY эксперименте наблюдается взаимодействие протона H^a метиленового фрагмента с вицинальным метиновым протоном борациклопропана при $\delta(\text{C}^2\text{H}) = 1.20$ м.д. [$\delta(\text{C}^2\text{H})$ 24.90 м.д.]. С помощью двумерной корреляционной ЯМР спектроскопии (COSY, HSQC, HMBC) были сделаны отнесения всех сигналов циклического остова и гексильного заместителя, и подтверждена структура 1-хлор-2-гексилборирана **3**. Полученный борациклопропан **3** представляет собой комплекс с SMe_2 , сигналы метильных групп которого в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H наблюдаются при $\delta_{\text{C}}(\text{S}(\text{CH}_3)_2)$ 17.40 м.д. и $\delta_{\text{H}}(\text{S}(\text{CH}_3)_2)$ 1.28 м.д., соответственно. Сигнал атома бора в спектре ЯМР ^{11}B проявляется в области тетракоординированных соединений бора при δ_{B} 2.54 м.д. 1-Хлор-2-гексилбориран **3** устойчив в инертной атмосфере в ТГФ при комнатной

температуре лишь несколько дней. Так, при попытке выделить его с помощью вакуумной возгонки он разрушался (температура бани около 90 °С), а при идентификации выпавших из раствора ТГФ кристаллов методом РСА последние разрушались под действием рентгеновского облучения.

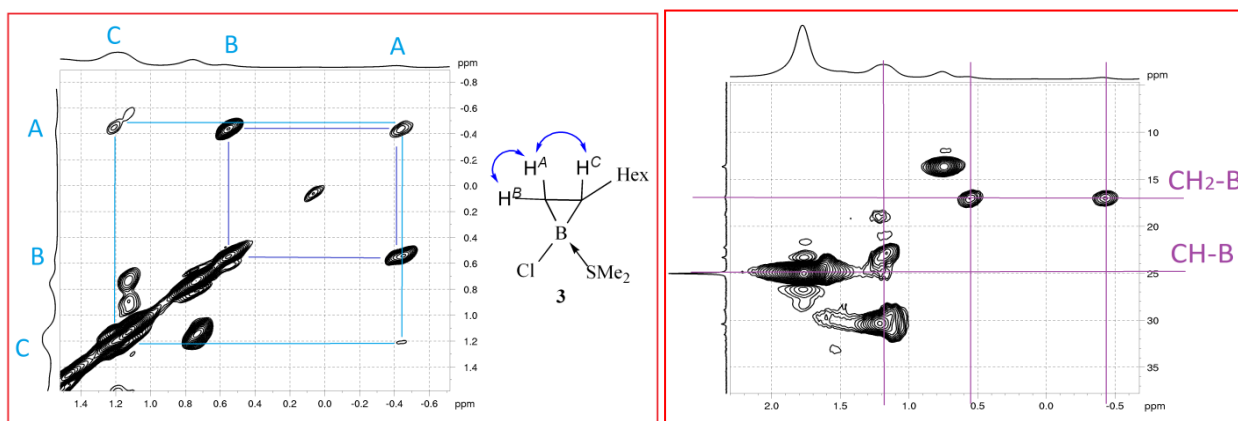


Рисунок 2.1.1 – COSY и HSQC эксперименты для 1-хлор-2-гексилборирана **3**

Для дополнительного подтверждения структуры 1-хлор-2-гексилборирана **3** последний был окислен с помощью H_2O_2 в щелочной среде с целью получения спиртов. Спирты **4–6** выделены методом колоночной хроматографии с общим выходом ~80% (Схема 2.1.2). Для идентификации спиртов методом масс-спектрометрии продукты окисления **4–6** превращали в триметилсилильные эфиры **7–9** с помощью бис-триметилсилаацетамида (BSA).

Наряду с 1-хлор-2-гексилборираном **3** идентифицирован побочный продукт 2-хлор-1,2-оксаборинан **10**, который образуется в результате взаимодействия BCl_3 с тетрагидрофураном. Внедрение низкокоординированных борорганических соединений по С-О связи в молекулу тетрагидрофурана в литературе известно [107, 108]. Соединение **10** было идентифицировано спектральными методами ЯМР и окислением в соответствующий 1,4-диол **11** (Схема 2.1.3).

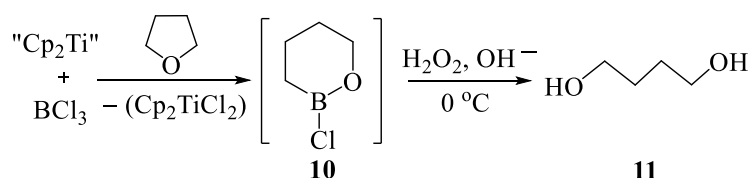


Схема 2.1.3 – Образование 2-хлор-1,2-оксаборинана **10**

Из числа испытанных катализаторов, а именно Cp₂TiCl₂, Ti(PrⁱO)₄, TiCl₄, Cp₂HfCl₂, Ni(асас)·2Ph₃P, CoCl₂·2Ph₃P, Pd(асас)·2Ph₃P, Cp₂ZrCl₂, каталитическую активность в реакции окт-1-ена с BCl₃·SMe₂, приводящей к образованию 1-хлор-2-гексилборирана **3**, проявляет лишь Cp₂TiCl₂. В отсутствие катализатора реакция не идет.

С целью изучения влияния природы растворителя на выход целевых бориранов, а также разработки оптимальных условий проведения реакции мы исследовано взаимодействие окт-1-ена с BCl₃·SMe₂ в присутствии Cp₂TiCl₂ в различных растворителях. Было установлено, что реакция проходит только в тетрагидрофуране. В других эфирных (Et₂O, 1,4-диоксан), алифатических (гексан, циклогексан), ароматических растворителях (толуол, бензол), а также хлористом метилена реакция не идет.

Влияние соотношения исходных реагентов на выход 1-хлор-2-гексилборирана **3** приведено в таблице 2.1.1.

Таблица 2.1.1 – Влияние соотношения исходных реагентов на выход борирана **3**.

№	Мольное соотношение окт-1-ен : BCl ₃ ·SMe ₂ : Mg : Cp ₂ TiCl ₂	Выход 3 , %
1	10 : 20 : 10 : 1	75
2	10 : 25 : 10 : 1	77
3	10 : 15 : 10 : 1	60
4	10 : 20 : 10 : 0.5	45
5	10 : 20 : 10 : 2	75
6	10 : 20 : 5 : 1	67

Условия реакции: ТГФ, 20–22 °С, 14 ч

Значительное влияние на выход борирана **3** оказывает концентрация катализатора. Так, наиболее высокий выход продукта наблюдается при концентрации катализатора, равной 20 мол% Cr_2TiCl_2 (при 20 °С. С уменьшением концентрации катализатора до 1 мол% выход борирана **3** снижается до 15% что связано, вероятно, с уменьшением каталитически активных центров в реакционной массе (рис. 2.1.2).

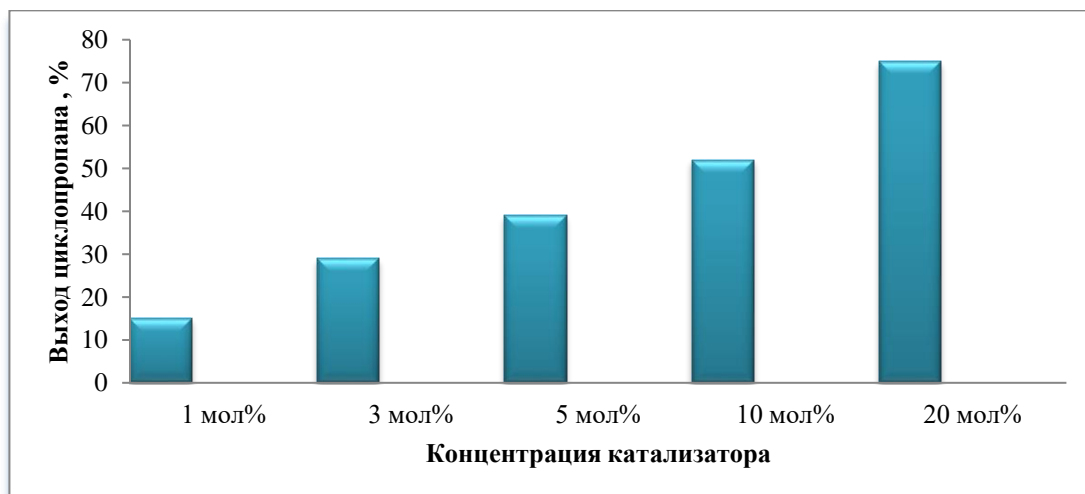


Рисунок 2.1.2 – Влияние концентрации катализатора на выход борирана **3** (условия реакции: окт-1-ен : [В] : Mg = 1 : 2 : 2, ТГФ, 14 ч, 20–22 °С)

При пониженной температуре ~ 0 °С (20 мол. % Cr_2TiCl_2 , окт-1-ен : [В] : Mg : [Ti] = 1:2:1:0.2, ТГФ) скорость реакции замедляется и конверсия исходного окт-1-ена не превышает 15% за 14ч. При увеличении температуры до ~ 65 °С реакция завершается практически за 1,5–2 часа, но при этом требуется использование обратного холодильника, что предусматривает дополнительный расход воды, а также электроэнергии. В связи с этим последующие эксперименты проводились при комнатной температуре.

Полученные результаты позволили сделать вывод, что реакцию циклоборирования окт-1-ена с помощью $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ следует проводить при соотношении реагентов окт-1-ен : [В] : Mg : [Ti] = 1:2:1:0.2 в ТГФ в течении 14 часов при комнатной температуре (20–22 °С).

С целью выяснения общего характера исследуемой реакции во взаимодействие с $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ были вовлечены другие α -олефинов (гекс-1-ен,

дец-1-ен, аллилбензол, стирол и аллилфениловый эфир) в разработанных условиях с получением 1-хлорбориранов **12a–c**, **16**, **20** (Схема 2.1.4).

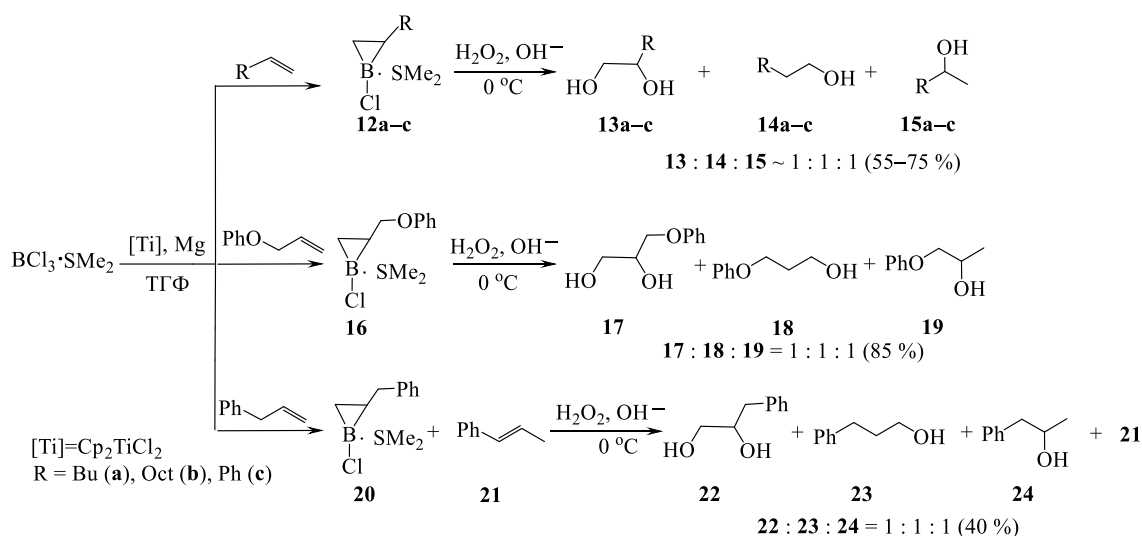


Схема 2.1.4 – Циклоборирование α -олефинов с помощью $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$, катализируемое Cp_2TiCl_2

Реакция аллилбензола с $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ сопровождается образованием наряду с целевым 2-бензил-1-хлорборираном **20** продукта изомеризации исходного аллилбензола – 1-фенилпропена **21** в соотношении 2:3, соответственно. В присутствии комплексов титана α -олефины склонны к изомеризации [109]. Окислением 1-хлорбориранов **12a–в**, **16**, **20** с помощью $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ получены 1,2-диоли **13a–с**, **17**, **22** и моноолы **14a–с**, **15a–с**, **18**, **19**, **23**, **24**. Соотношение диола и моноолов составляет $\sim 1:1:1$.

С целью замены атома галогена в 1-хлорбориранах на гидроксильную группу в соответствии с известными методиками [110, 111] мы провели гидролиз 1-хлорбориранов **3,12b** с получением 1-гидроксбориранов (бориран-1-олов) **25b,c** (Схема 2.1.5), что является дополнительным доказательством структуры 1-хлорбориранов.

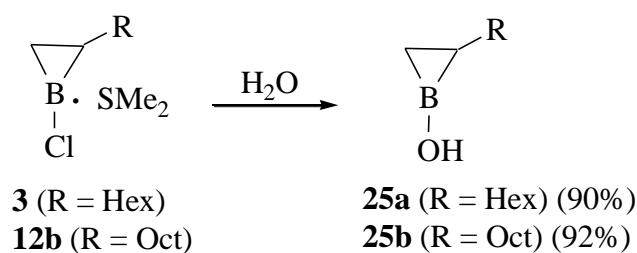


Схема 2.1.5 – Гидролиз 1-хлорбориранов **3,12b** с образованием бориран-1-олов **25a,b**

Сигнал атома бора в спектрах ЯМР ^{11}B для выделенных с помощью перегонки 1-гидроксидбориранов **25a,b** по сравнению с исходными 1-хлор-2-алкилбориранами **3,12b** ($\delta_{\text{B}} \sim 2$ м.д.) существенно сместился в слабое поле и проявляется в области $\delta_{\text{B}} \sim 32$ м.д. В ИК спектрах диагностируются полосы поглощения в области 3400 см^{-1} , что свидетельствует о наличии ОН-групп в молекулах полученных соединений. Окислением бориран-1-олов **25a,b** с помощью $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ получены диолы **4,13b** и моноолы **5, 14b, 6, 15b** (Схема 2.1.6).

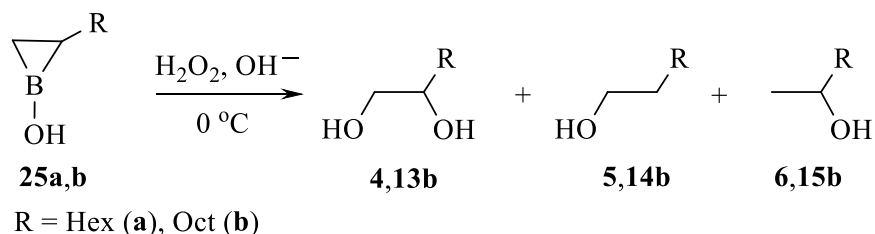


Схема 2.1.6 – Окисление 1-гидроксидбориранов **25a,b**

Обнаружено, что 1-гидроксидборираны **25a,b** при комнатной температуре частично превращаются в соответствующие ангидриды (В-О-В) **26a,b** (Схема 2.1.7). При выдерживании соединений **25a,b** в присутствии безводного MgSO_4 в течение 24 ч происходит практически полная трансформация в ангидриды **26a,b**. Сигналы атома бора в спектрах ЯМР ^{11}B для **26a,b** смещены в более сильное поле по сравнению с исходными 1-гидроксидбориранами **25a,b** [$\delta_{\text{B}} 32.14$ (**25a**), $\delta_{\text{B}} 32.12$ м.д. (**25b**)] и проявляются при $\delta_{\text{B}} 18.62$ м.д. (**26a**), $\delta_{\text{B}} 18.34$ м.д. (**26b**).

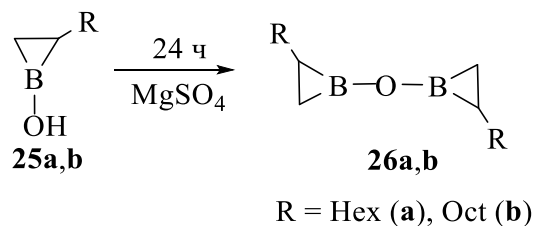


Схема 2.1.7 – Трансформация 1-гидроксбориранов **25a,b** в ангидриды **26a,b**

Таким образом, нами впервые осуществлено прямое циклоборирование α -олефинов с помощью $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ в ТГФ в присутствии катализатора Cr_2TiCl_2 с получением 1-хлор-2-арил(алкил)бориранов. Реакция имеет общий характер и позволяет в одну препаративную стадию в мягких условиях получать ранее неописанные 1-хлорборираны и производные бориновой кислоты – 1-гидроксборираны.

2.2 Циклоборирование α -олефинов с помощью $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$, катализируемое Cr_2TiCl_2

В продолжение этих исследований с целью изучения влияния структуры исходных галогенидов бора в реакции циклоборирования α -олефинов, а также получения соответствующих бориранов, содержащих другие галогены при атоме бора изучено взаимодействие α -олефинов с $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ под действием катализатора Cr_2TiCl_2 . Установлено, что при взаимодействии окт-1-ена с $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ в присутствии катализатора Cr_2TiCl_2 и Mg в разработанных условиях (окт-1-ен : $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$: Mg : [Ti] = 1 : 4 : 2 : 0.2, ТГФ, 20–22 °С, 14 часов) наблюдается наиболее высокий выход целевого борорганического соединения (70%), которое выделено методом перегонки при пониженном давлении в виде бесцветной дымящейся на воздухе жидкости, устойчивой в инертной атмосфере в течение нескольких недель. Полученное соединение идентифицировали с помощью мультаядерной ^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F ЯМР спектроскопии как 1-фтор-2-гексилбориран **27** (Схема 2.2.8). Сигналы атомов углерода и водорода в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H группы $\text{CH}_2\text{-B-CH}$, непосредственно связанных с квадрупольным атомом бора (или удаленных

от него на 2–3 химические связи) не могут быть зафиксированы в шкале времени ЯМР, что обусловлено спин-спиновым взаимодействием углерод-бор, величиной этого спин-спинового взаимодействия и скоростью квадрупольной релаксации ядер бора ^{11}B при комнатной температуре [112]. При более низких температурах (210К–298К) спектры ЯМР ^1H и ^{13}C еще менее информативны из-за сильного уширения всех сигналов.

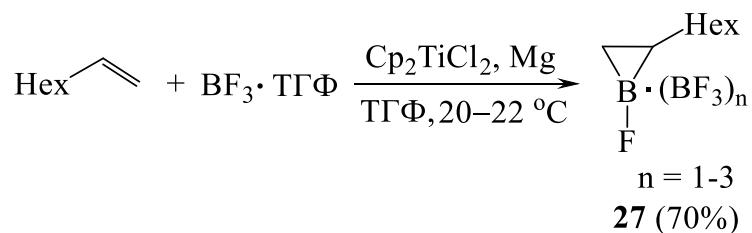


Схема 2.2.8 – Синтез 1-фтор-2-гексилборирана **27**

В спектре ЯМР ^{11}B (CDCl_3) борирана наблюдается сигнал атома бора при $\delta_{\text{B}} -1.28$, а в спектре ЯМР ^{19}F сигнал атома фтора при $\delta_{\text{F}} -151.5$ м.д. Важно отметить, что в спектрах ЯМР ^{11}B и ^{19}F для выделенного 1-фтор-2-гексилборирана **27** наблюдаются дополнительные сигналы, характерные для BF_3 ($\delta_{\text{B}} -0.01$, $\delta_{\text{F}} -155.33$ м.д.). Избавиться от BF_3 путем повторных ректификаций нам не удалось. Полагаем, что полученный 1-фтор-2-гексилбориран **27** представляет собой ассоциат с молекулами трифторида бора $\mathbf{27} \cdot (\text{BF}_3)_n$, где $n = 1-3$ согласно соотношению интегральных интенсивностей соответствующих пиков в спектрах ЯМР ^{11}B и ^{19}F . Подобные ассоциаты образуются вследствие наличия в молекуле полярной связи B–F, что было ранее описано в работах Кёстера [113]. Молекулярная масса выделенного соединения $\mathbf{27} \cdot (\text{BF}_3)_n$ установлена методом криоскопии и соответствует значению 258. Это соответствует составу $\mathbf{27} \cdot (\text{BF}_3)_2$ (выч. 278 г/моль).

Для дополнительного подтверждения структуры бориран **27** был окислен $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ с образованием диола **4** и моноолов **5,6** в соотношении 1:1:1 (с общим выходом ~75%). Это свидетельствует о наличии двух B–C связей в структуре соединения **27** (Схема 2.2.9).

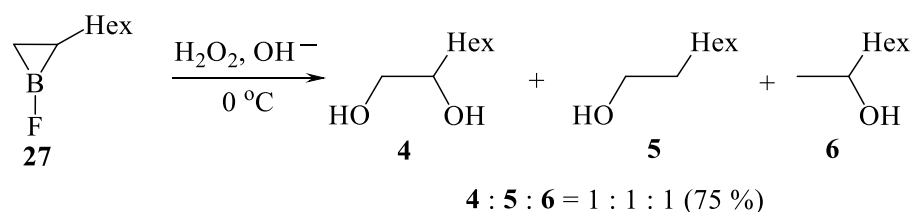


Схема 2.2.9 – Окисление 1-фтор-2-гексилборирана **27**

При гидролизе борирана **27** образуется 1-гидрокси-2-гексилбориран **25a** (Схема 2.2.10).

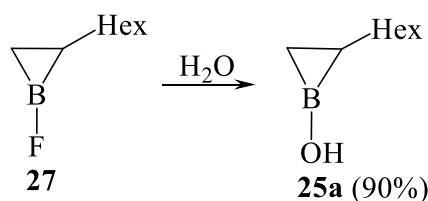


Схема 2.2.10 – Гидролиз 1-фтор-2-гексилборирана **27**

Показано, что реакция каталитического циклоборирования α -олефинов носит общий характер, поскольку наряду с окт-1-еном в реакцию с $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ были вовлечены другие α -олефины, такие как гекс-1-ен, нон-1-ен, дец-1-ен, додец-1-ен и тетрадец-1-ен с получением 1-фторбориранов **28a–e** с выходами 45–65 % (Схема 2.2.11).

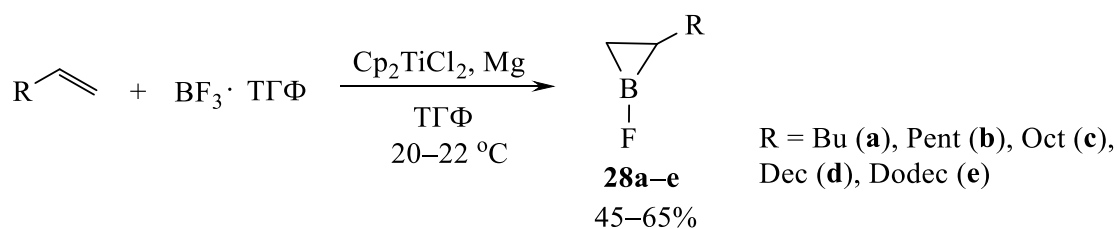


Схема 2.2.11 – Синтез 1-фтор-2-алкилбориранов **28a–e**

Таким образом, катализируемое Cp_2TiCl_2 циклоборирование алифатических α -олефинов также может быть успешно осуществлено с использованием $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ в тетрагидрофуране с получением ранее не описанных 1-фторбориранов, которые аналогично 1-хлорбориранам могут служить прекурсорами для получения 1-гидроксибориранов.

2.3 DFT-исследование механизма реакции переметаллирования титанацклопропана хлоридом бора как ключевой стадии циклоборирования α -олефинов хлоридом бора, катализируемого Cp_2TiCl_2

Согласно предполагаемой нами схеме механизма реакции циклоборирования α -олефинов (Схема 2.1.1), на первом этапе реакции в системе $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}/\text{TГФ}$ образуется координационно-ненасыщенный титанацен $\text{Cp}_2\text{Ti}^{2+}$, который координирует молекулу α -олефина с образованием промежуточного титанацклопропана [114]. На следующем этапе предполагается процесс замены атома титана в титанацклопропане на атом бора с помощью BCl_3 , механизм которого до начала наших исследований в литературе не обсуждался.

Для теоретического обоснования предполагаемого нами механизма замены атома Ti титанацклопропана на атом B проведены расчёты теплового эффекта и других энергетических характеристик (свободной энергии Гиббса и энтропии) возможных маршрутов модельной реакции переметаллирования титанацклопропана трихлоридом бора методом $\text{PBE}/3\text{z}$), реализованным в программе PRIRODA 6.0 [115].

Рассмотрены три стадии реакции переметаллирования: раскрытие цикла, переметаллирование до борсодержащих продуктов и рециклизация с образованием бориранов (Схема 2.3.12). В зависимости от того, с какой стороны переметаллирующий реагент BCl_3 атакует титанацклопропан, внедрение BCl_3 по связи $\text{Ti}-\text{C}$ может проходить как по маршруту **а**, так и по маршруту **б**.

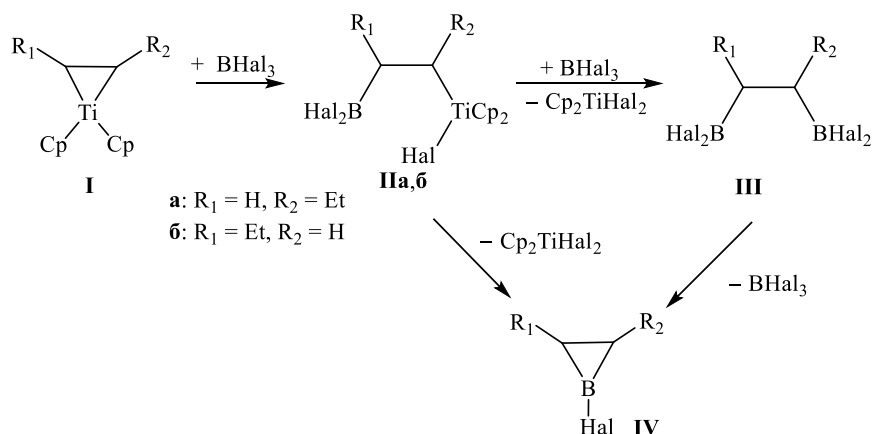


Схема 2.3.12 – Стадии реакции переметаллирования титанацклопропана с помощью тригалогенида бора (маршруты **а** и **б**)

Рассматривалось два альтернативных варианта трансформации, а именно одностадийная трансформации **IIa,б** → **IV**, и двухстадийная трансформации **IIa,б** → **III** → **IV**. Согласно второму варианту при взаимодействии бифункционального интермедиата **II** со второй молекулой BHal_3 бориран **IV** должен образоваться в результате рециклизации 1,2-диборана **III**.

На схеме 2.3.13 и энергетической диаграмме (Рисунок 2.3.3) представлены результаты расчетов поверхности потенциальной энергии реакции переметаллирования титанацклопропана с использованием реагента BCl_3 по предполагаемым схемам превращений. Рассчитанная методом PBE/3z геометрия промежуточных комплексов представлена на рис. 2.3.4.

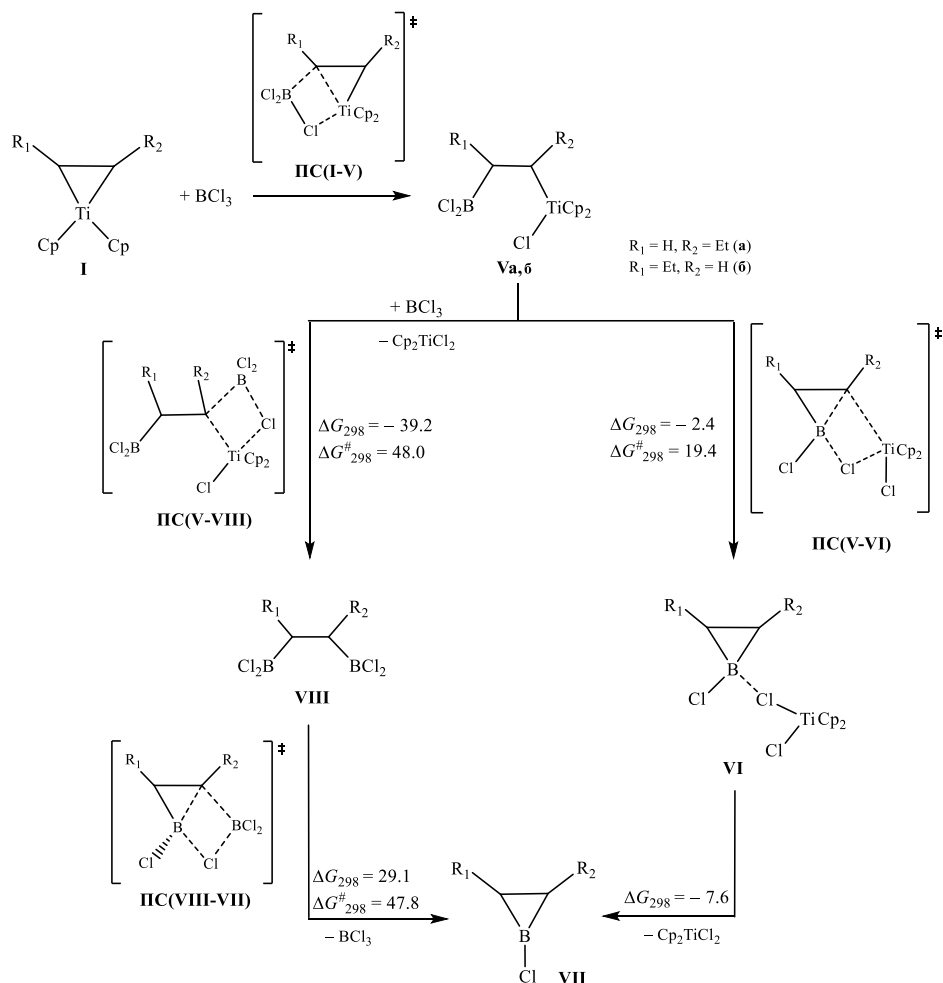


Схема 2.3.13 – Стадии переметаллирования титанацклопропана регентом BCl_3 для маршрута **a**, значения их свободной энергии Гиббса и активационных барьеров (в ккал/моль)



Рисунок 2.3.3 – Энергетическая диаграмма реакции переметаллирования 2-этил-титанацклопропана регентом BCl_3

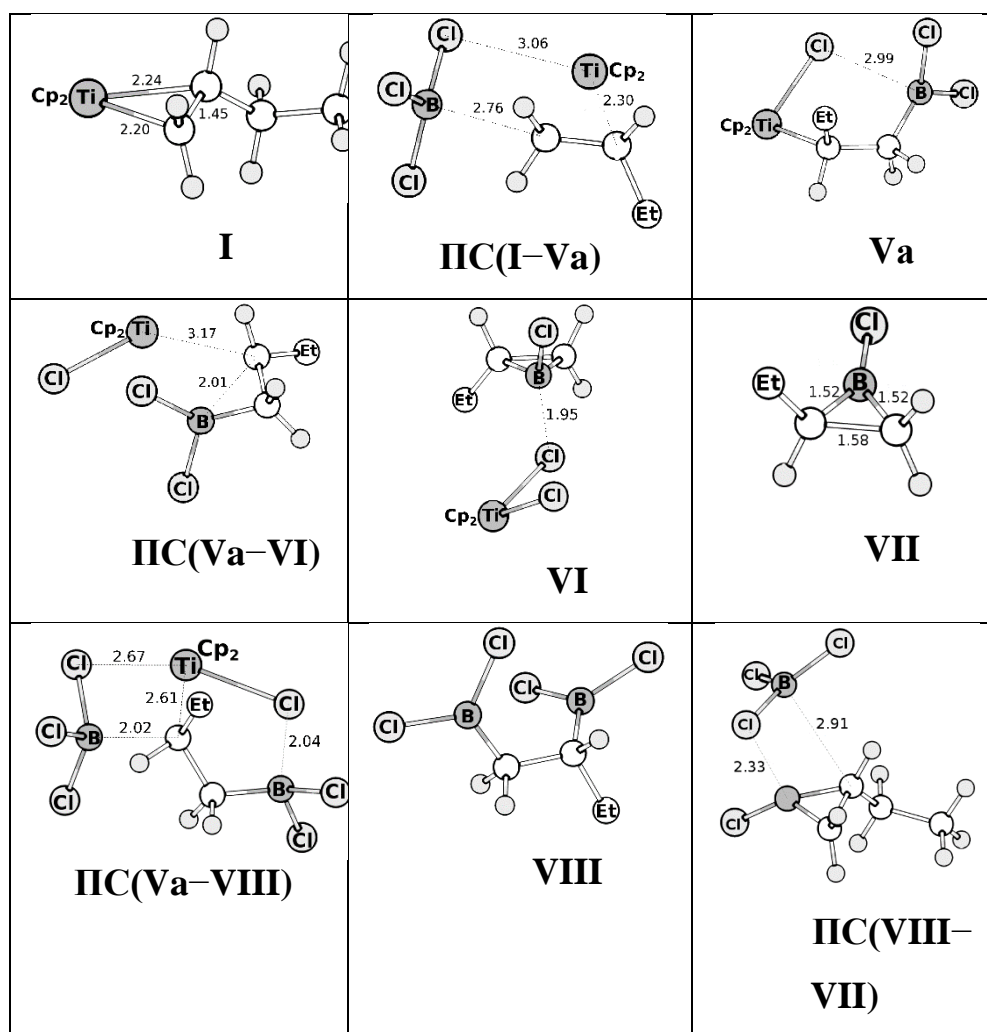


Рисунок 2.3.4 – Структура промежуточных комплексов в реакции переметаллирования титаноциклопропана реагентом BCl_3 , рассчитанные методом PBE/3z (длина связей приводится в ангстремах)

Согласно расчетам, атака реагентом BCl_3 титаноциклопропана **I** осуществляется по связи $\text{Ti}-\text{CH}_2$ (Маршрут **a**): энергетический барьер данной стадии реакции ($\text{I} + \text{BCl}_3 \rightarrow \text{Va}$) по маршруту **a** составляет около 20 ккал/моль, что на 4 ккал/моль меньше, чем по маршруту **б** (Таблица 2.3.2).

Таблица 2.3.2 – Значения термодинамических и активационных параметров реакции переметаллирования титанацклопропана **I** хлоридом бора (H, G [ккал/моль], S [кал/(моль·K)]), рассчитанные в газовой фазе при T=298.15K (PBE/3z, PRIRODA 6.0)

Реакция	ΔH^0	ΔG^0	ΔS^0	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger	ΔS^\ddagger
I + BCl₃ → Va	-15.8	-2.4	-44.9	6.6	20.2	-45.4
I + BCl₃ → Vb	-18.7	-6.2	-42.1	10.9	24.1	-44.4
Va → VIa	-1.1	-2.4	4.4	19.4	19.4	-0.1
Vb → VIb	1.0	0.1	2.8	16.1	17.4	-4.4
VIa → VII + Cp₂TiCl₂	5.7	-7.6	44.5			
VIb → VII + Cp₂TiCl₂	6.6	-6.4	43.3			
Va + BCl₃ → VIII + Cp₂TiCl₂	-36.0	-39.2	10.5	32.6	48.0	-51.6
Vb + BCl₃ → VIII + Cp₂TiCl₂	-33.1	-35.4	7.7	9.7	22.3	-42.4
VIII → VII + BCl₃ (a)	40.6	29.1	38.4	46.5	47.8	-4.5
VIII → VII + BCl₃ (b)	40.6	29.1	38.4	46.4	47.7	-4.3

На первой элементарной стадии образуется промежуточное соединение **V** (Рисунок 2.3.4), в 1-м и 2-м положениях которого находятся фрагменты «Cp₂TiCl» и «BCl₂». Поскольку рассчитанное расстояние между атомами В и Сl в промежуточном соединении **V** (Рисунок 2.3.4) преобладает над расстоянием ковалентной связи В–Сl ($d_{\text{расч}} = 1.78 \text{ \AA}$), очевидно, что его структура ациклическая. При этом достаточно близкое расстояние между двумя реакционными центрами «Cp₂TiCl» и «BCl₂» в комплексе **V** способствует внутримолекулярной перегруппировке вследствие обмена лигандами между Ti и В и образованию интермедиата **VI**, что подтверждается величиной барьера ($\Delta G^\ddagger_{298} = 19.4 \text{ ккал/моль}$) при комнатной температуре. В результате последующего восстановления катализатора Cp₂TiCl₂ за счет диссоциации связи В–Сl интермедиата **VI** образуется 1-хлор-2-этилбориран **VII** (Схема 2.3.13).

Кроме того, энергетические характеристики внутримолекулярного обмена между вышеуказанными сближенными в пространстве титан- и борсодержащими фрагментами в составе интермедиата **VI** позволяют нам предположить, что в качестве борных реагентов могут быть использованы не только тригалогениды бора, но и замещенные дихлорбораны $RBCl_2$ ($R = Alk, Ar$), которые также должны переметаллировать титациклопропан **I** в соответствующий борацклопропан.

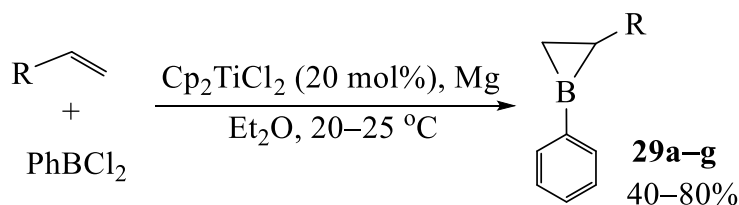
Исследование альтернативного пути образования вышеуказанного 1-хлор-2-этилборирана **VII** через диборан **VIII** (**Va** → **VIII** → **VII**, схема 2.3.13) по маршруту **a** показало достаточно высокие барьеры. Так, на стадию замены атома Ti на второй атом B (**Va** → **VIII**) необходимо 48 ккал/моль, и столько же на стадию рециклизации диборана **VIII** (**VIII** → **VII**), причем последняя, согласно расчетам, является энергетически невыгодным процессом ($\Delta G_{298} = 29.1$ ккал/моль). Приведенные выше расчеты соответствуют предложенному нами механизму реакции переметаллирования, который предполагает образование исключительно циклического продукта (борирана).

Таким образом, впервые предложен двухстадийный механизм замены атома переходного металла в титаноциклопропане на атом бора. На первой стадии реагент BCl_3 атакует титаноциклопропан с незамещенной стороны, что сопровождается его раскрытием. В результате последующей внутримолекулярной перегруппировки и регенерации катализатора формируется 1-хлор-замещенный бориран. Ключевым моментом в направлении данной реакции можно считать возможность перехода атома Cl от атома B к атому переходного металла (Ti) в бифункциональном промежуточном комплексе **V**.

2.4 Катализируемое Cp_2TiCl_2 циклоборирование олефинов с помощью RBCl_2 ($\text{R} = \text{Ar}, \text{Alk}, \text{cyclo-Alk}$)

Как было указано выше, на основании теоретически обоснованного механизма реакции циклоборирования α -олефинов нами сделано предположение, что реагентами циклоборирования наряду с BCl_3 могут быть также арил(алкил)дихлорбораны. С целью подтверждения данной гипотезы мы исследовали взаимодействие PhBCl_2 с α -олефинами в присутствии катализатора Cp_2TiCl_2 и Mg .

Показано, что PhBCl_2 успешно вовлекается в реакцию циклоборирования α -олефинов (гекс-1-ен, окт-1-ен, дец-1-ен, стирол, *орто*-, *мета*-, *пара*-метилстирол) в присутствии катализатора Cp_2TiCl_2 и магния с образованием соответствующих 1-фенил-2-алкил(арил)бориранов **29a–g** (Схема 2.4.14). Сигнал атома бора PhBCl_2 в спектрах ЯМР ^{11}B (δ_{B} 55.4 м.д) после завершения реакции исчезает, при этом для бориранов **29a–g** он проявляется в области ~ 30 м.д.



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

Схема 2.4.14 – Циклоборирование α -олефинов с помощью PhBCl_2 , катализируемое Cp_2TiCl_2

1-Фенилборираны **29a–g** термически нестабильны, поскольку в процессе возгонки разрушаются. Для стабилизации 1-фенилбориранов **29a–g** мы добавляли в реакционную массу эквимольное количество пиридина и перегоняли. За счет неподеленной пары электронов атома азота пиридин образует молекулярный комплекс с борираном, что стабилизирует трехчленный борирановый цикл при нагревании. После добавлении пиридина к 1-фенил-2-гексилборирану **29b** в спектре ЯМР ^{11}B мы наблюдали

появление второго сигнала атома бора с большей интенсивностью при δ_B 2.1 м.д., который и указывал на образование молекулярного комплекса борирана с пиридином **29b**·Py. Наличие двух сигналов свидетельствует о существовании равновесия между закомплексованным и свободным 1-фенилборираном **29b** (Схема 2.4.15).

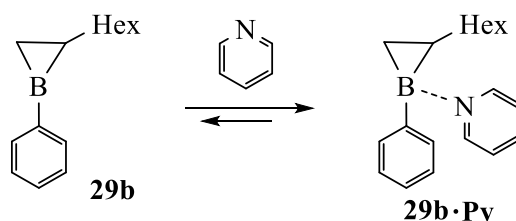


Схема 2.4.15 – Комплексообразование между борираном **29b** и пиридином

Оценка термодинамической возможности образования комплекса 1-фенил-2-этилборирана с молекулой пиридина сравнением рассчитанных энергий Гиббса комплекса и исходных молекул (PVE/3z, Природа 6.0) показала, что образование комплекса с пиридином термодинамически возможно, так как $\Delta G = -13.2$ ккал/моль.

При выделении пиридинового комплекса из раствора после предварительного вакуумирования реакционной массы остаток подвергли термической возгонке в вакууме. Однако из-за низкой прочности комплекса (**29b**)·Py в условиях термической возгонки пиридиновый комплекс разрушался с образованием свободного от молекул пиридина борирана **29b**.

Выделенные в индивидуальном виде 1-фенилборираны **29a–g** идентифицированы на основе анализа спектров ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{11}B . Аналогично 1-фторбориранам **27**, **28a–e** в спектре ЯМР ^{13}C и ^1H (CDCl_3) бориранов **29a–g** сигналы атомов углерода и водорода бориранового цикла не могут быть зафиксированы в шкале времени ЯМР (см. главу 2). Уширенный сигнал атома бора для бориранов **29a–g** в спектрах ЯМР ^{11}B при $\delta_B \sim 30$ м.д. находится в более слабом поле по сравнению с сигналами атома бора для 1-хлор(фтор)-2-замещенных бориранов, идентифицированных в составе комплексов с SMe_2 ($\delta \sim 2$ м.д.) или BF_3 ($\delta \sim -1$ м.д.).

В масс-спектре 1-фенил-2-октилборирана **29с** обнаружены пики, характерные для деканола-1 (m/z 158) и фенола (m/z 94), а также пики молекулярных ионов с m/z 259, 260, 261, которые соответствуют предполагаемым структурам борорганических соединений А или В (Рисунок 2.4.5.). Вероятно, они образуются в процессе окисления в масс-спектрометре.

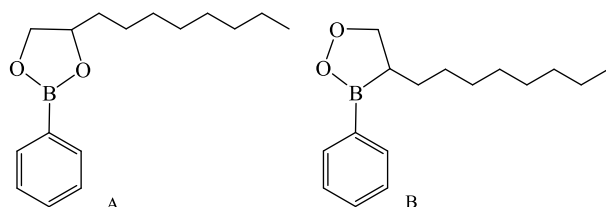


Рисунок 2.4.5 – Предполагаемые структуры борорганических соединений А и В

В продолжение этих исследований с целью изучения влияния структуры исходных дихлорборанов на выход и селективность образования целевых замещенных бориранов нами были синтезированы алкилдихлорбораны (EtBCl_2 , $n\text{-PentBCl}_2$, $n\text{-HexBCl}_2$), 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) и испытаны в реакциях циклоборирования α -олефинов.

Установлено, что при взаимодействии 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 20–22 °С 16 ч) образуются 1,2-диалкилборираны **30а–е** с выходом 67–82%, которые были выделены в индивидуальном виде с помощью вакуумной перегонки и идентифицированы спектральными и химическими методами (Схема 2.4.16).

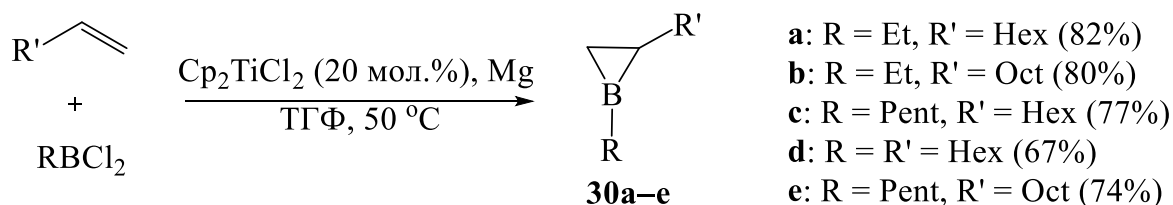


Схема 2.4.16 – Алкилдихлорбораны в синтезе 1,2-дизамещенных бориранов

Окисление 1,2-диалкилбориранов **30a–e** с помощью $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ приводит количественно к соответствующим диолам **3,13b** и моноолам **4,14b, 5,15b**, R-OH в соотношении 1:1:1:3 (Схема 2.4.17).

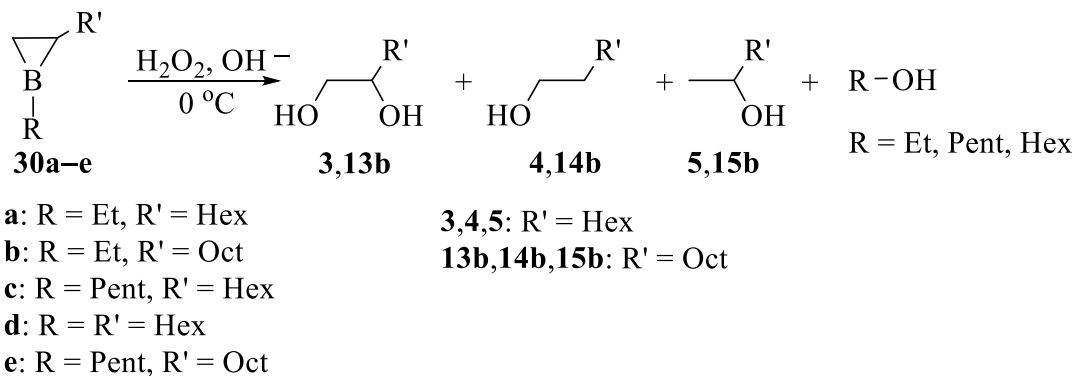


Схема 2.4.17 – Окисление 1,2-диалкилбориранов

Следует отметить, что в отличие от катализируемого Cr_2TiCl_2 циклоборирования α -олефинов с применением в качестве борных реагентов PhBCl_2 , а также $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ и $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$, осуществляемого при комнатной температуре, циклоборирование с участием алкилдихлорборанов проходит при нагревании до $50\text{ }^\circ\text{C}$. Однако $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{BCl}_2$ с трудом вступает в реакцию циклоборирования α -олефинов даже при нагревании ($50\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$). Образование 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 **3**, октан-1-ол **4**, октан-2-ол **5**, 2-фенилэтанол). Дихлор[1-(2-нафтил)этил]боран ($\text{Naphth}(\text{CH}_2)_2\text{BCl}_2$) в разработанных условиях вовсе не образует целевые борираны. По-видимому, низкая реакционная способность арилалкилдихлорборанов обусловлена увеличением барьера на стадии внутримолекулярной циклизации по сравнению с рассчитанным для BCl_3 (см. главу 2.3). 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 синтезированы моно- и бициклические дихлорбораны, а именно, циклооктилдихлорборан **31** и экзо-норборнилдихлорборан **32**, которые успешно вступают в катализируемую Cr_2TiCl_2 реакцию циклоборирования α -олефинов с образованием 2-алкил-1-циклооктил(норборнил)бориранов **33a,b** и **34a,b** (Схема 2.4.18). При окислении бориранов **33a,b** и **34a,b** с помощью $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ образуются ожидаемые диолы **3,13b** и моноолы **4,14b, 5,15b,c, 35** и **36**.

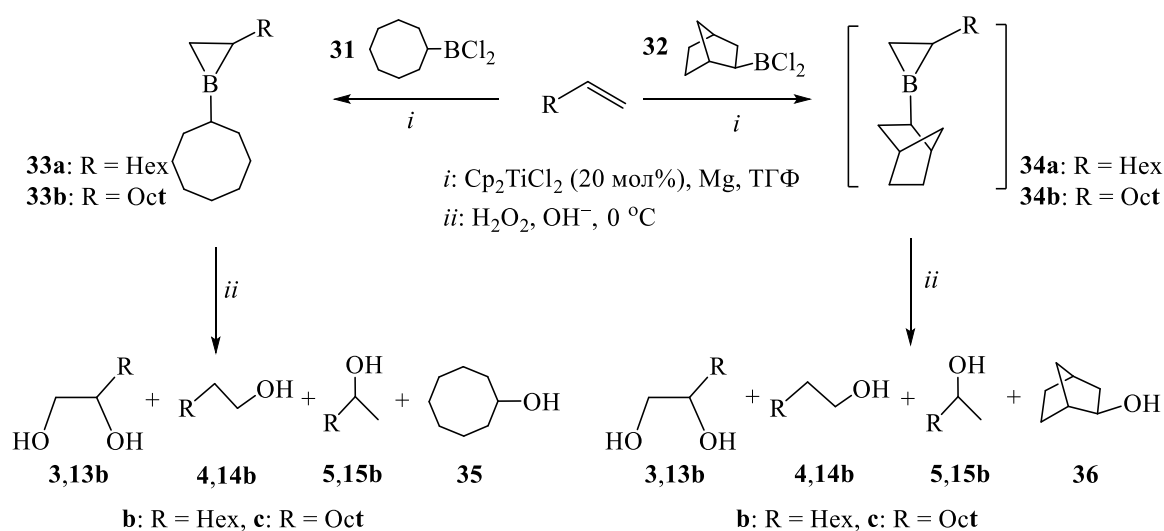


Схема 2.4.18 – Циклооктил- и экзо-норборнилдихлорбораны **31, 32** в синтезе бориранов

Структура выделенных с помощью вакуумной перегонки бориранов **30a–e** и **33a,b** надежно доказана с помощью мультаядерной ЯМР ^1H , ^{13}C ^{11}B спектроскопии. В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C бориранов **30a–e** (Схема 2.4.16) и **33a,b** (Схема 2.4.18) 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, также не проявляются как и в описанных выше 1-фтор(фенил)-2-алкилбориранах. В спектрах ЯМР ^{11}B (CDCl_3) наблюдаются сигналы атома при δ_{B} 30–31 м.д. в области, характерной для соединений бора с трехкоординированным атомом бора.

Однако в спектрах ЯМР ^{13}C ожидаемых бориранов **34a,b** наряду с сигналами алкильного и бициклического заместителей наблюдаются сигналы третичного атома углерода при δ_{C} 74 м.д., что свидетельствует о внедрении атома кислорода по связи В–С(norbornyl) при сохранении борациклопропанового фрагмента. С помощью вакуумной перегонки были выделены и идентифицированы 1-(бицикло[2.2.1]гепт-2-илокси)-2-алкилборираны **37a,b** (Рисунок 2.4.6).

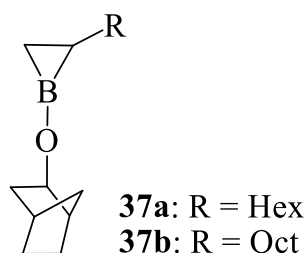


Рисунок 2.4.6 – Структура 1-(бицикло[2.2.1]гепт-2-илокси)-2-алкилбориранов **37a,b**.

В развитие изучения реакций каталитического циклоборирования непредельных соединений с целью получения аннелированных бориранов осуществлено взаимодействие циклических олефинов (циклогептен, *цис*-циклооктен, *цис/транс*-циклододецен (*цис/транс* = 3:1), норборнен) с RBCl_2 (R = Et, *n*-Pent) в присутствии катализатора Cp_2TiCl_2 в условиях, разработанных для синтеза 1,2-диалкилбориранов (олефин: [B]: Mg: [Ti] = 1 : 2 : 2 : 0.2, ТГФ, 50 °С 5ч, затем ~ 20–22 °С, 16 ч). Можно предположить, что эти реакции позволят получить аннелированные борираны **38** и **39** (Рисунок 2.4.7). Однако идентифицировать ожидаемые борираны после выделения продуктов реакции нам не удалось.

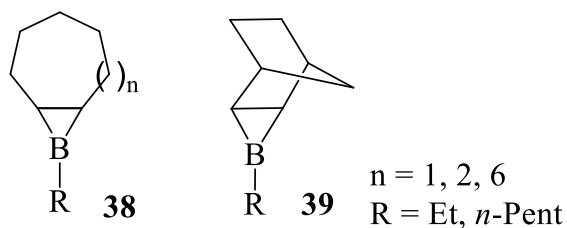


Рисунок 2.4.7 – Предполагаемые структуры аннелированных бориранов **38**,
39

В спектрах ЯМР ^{13}C образцов реакционных масс, полученных по завершении реакций EtBCl_2 с циклическими олефинами, вместо сигналов ожидаемых аннелированных структур **38**, **39** (Рисунок 2.4.7) наблюдается заметно большее число сигналов, что позволило предположить образование смеси продуктов. Наличие уширенных сигналов в области δ_{C} 69–75 м.д. свидетельствовало 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. 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 эфиров бороновой кислоты **40a,b** и **41a,b**, **42a,b** и **43a,b**, **44a**, **45a** и **46a,b**, **47a,b** (Схема 2.4.19).

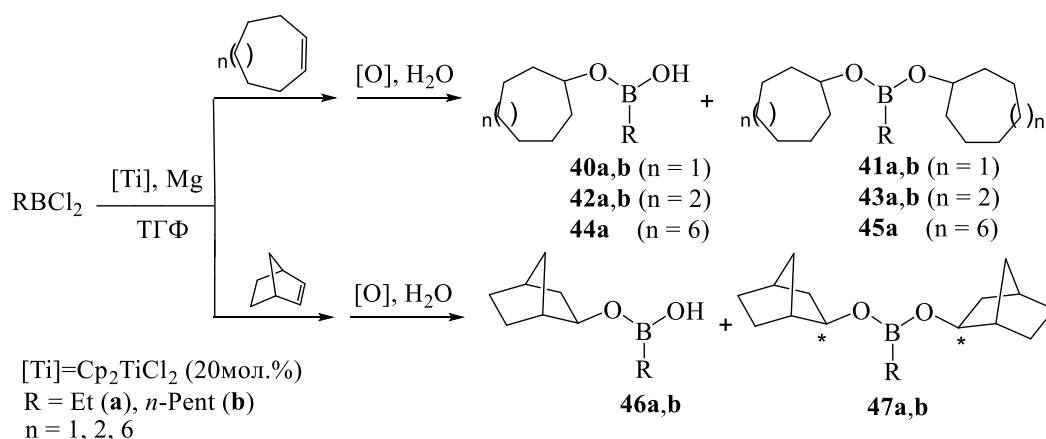


Схема 2.4.19 – Взаимодействие циклических олефинов с $RBCl_2$, катализируемое Cp_2TiCl_2 , с последующим гидролизом

Методом вакуумной перегонки выделены исключительно диэфиры – дициклоалкил(алкил)боронаты **41a,b**, **43a,b** и **47a,b**) с высокими выходами (86–96%). Наименьший выход бороната **45a** (52%) наблюдался в Ti -катализируемой реакции между циклододеценом и $EtBCl_2$. Наряду с **47a** в этой реакции образуется 2-этил-1,2-оксаборинан ($\delta_B=52$ м.д.), молекула которого формируется в результате взаимодействия $EtBCl_2$ с ТГФ (Рисунок 2.4.8).

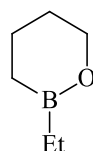


Рисунок 2.4.8 – Структура 2-этил-1,2-оксаборинана

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 **41a,b**, **43a,b**, **45a** и **47a,b**. Следует отметить, что в спектрах ЯМР ^{13}C для дибицикло[2.2.1]гепт-2-илалкилборонатов **47a,b** наблюдается диастереомерное расщепление ряда сигналов за счет наличия двух асимметрических центров в структуре.

Полагаем, что боронаты **41a,b**, **43a,b**, **45a** и **47a,b** являются продуктами конденсации соединений **40a,b**, **42a,b**, **44a** и **46a,b**. Предполагаемый путь образования этих боронатов приведен на схеме 2.4.20 на примере трансформации соединений **42a,b** в дициклооктилалкилборонаты **44a,b**.

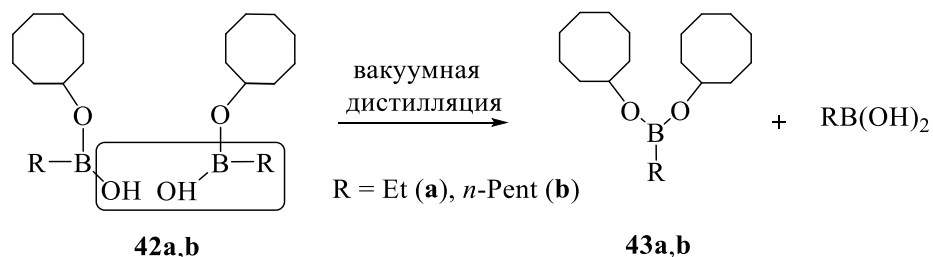


Схема 2.4.20 – Вероятный путь образования боронатов **43a,b** из соединений **42a,b**

Очевидно, что предшественниками производных бороновой кислоты **40a,b**, **42a,b**, **44a** и **46a,b** являются хлор(циклооктил)алкилбораны **48a,b**, **49a,b**, **50a** и бицикло[2.2.1]гепт-2-ил(хлор)алкилбораны **51a,b** (Схема 2.4.21), которые в результате автоокисления [116] и гидролиза [110, 111] в условиях реакции трансформируются в циклогептил(циклооктил, циклододecil)алкилгидроксидборонаты **40a,b**, **42a,b**, **44a** и бицикло[2.2.1]гепт-2-илалкилгидроксидборонаты **46a,b**, соответственно.

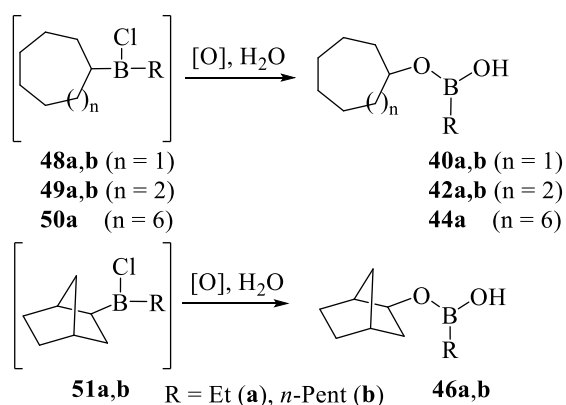


Схема 2.4.21 – Прекурсоры при образовании соединений **40a,b**, **42a,b**, **44a** и **46a,b**

Как следует из полученных результатов, циклические олефины не образуют соответствующие аннелированные борираны в реакциях с $RBCl_2$, катализируемых Cp_2TiCl_2 . Это дополнительно подтверждается отсутствием ожидаемых диолов и образованием исключительно моноолов **35**, **36**, **52**, **53** после обработки реакционных масс с помощью $H_2O_2/NaOH$ (Схема 2.4.22).

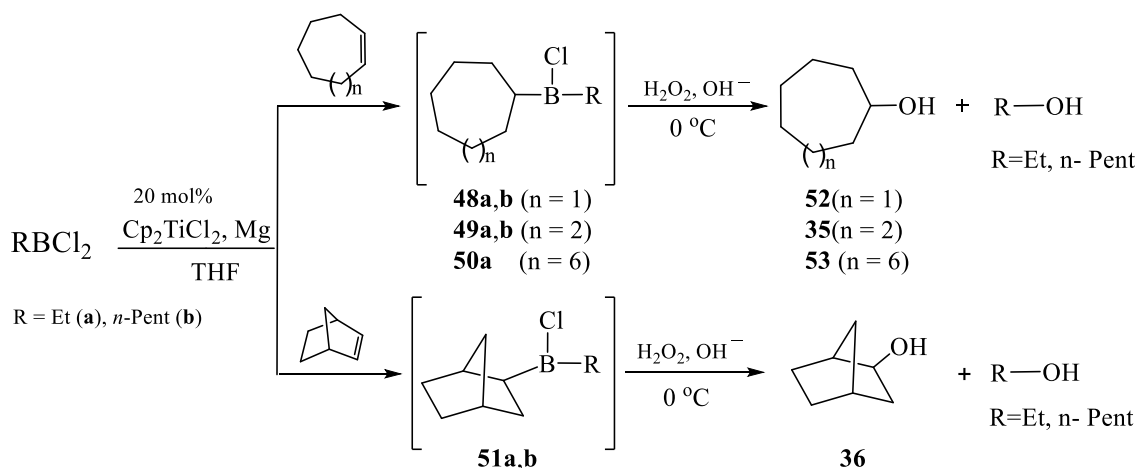


Схема 2.4.22 – Катализируемая Cp_2TiCl_2 реакция циклических олефинов с $RBCl_2$ ($R = Et, n\text{-}Pent$) после окисления $H_2O_2/NaOH$

Одновременно осуществлены теоретические расчеты термодинамических и активационных параметров реакции трансметаллирования титанацклопропанового интермедиата как ключевой стадии модельной реакции между циклогептеном и $EtBCl_2$ в присутствии катализатора Cp_2TiCl_2 (Схема 2.4.23). Расчетные данные приведены в Таблице 2.4.3.

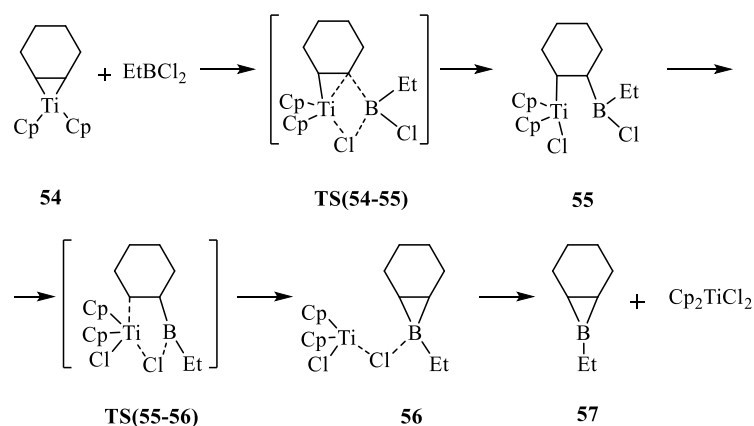


Схема 2.4.23 – Ключевые стадии переметаллирования титаноциклопропанов с помощью EtBCl_2

Таблица 2.4.3 – Рассчитанные термодинамические и активационные параметры трансметаллирования титанациклопропанового интермедиата **54** с помощью EtBCl_2 (H , G [ккал/моль], S [кал/(моль·К)])

Реакция	ΔH	ΔG	ΔS	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger	ΔS^\ddagger
54 + $\text{EtBCl}_2 \rightarrow$ 55	-31,4	-17,8	-45,5	7,4	21,7	-48,0
55 \rightarrow 56	23,4	21,4	6,8	36,9	38,5	-5,3
56 \rightarrow 57 + Cp_2TiCl_2	-0,6	-13,8	44,5			

Согласно расчетам, стадия внутримолекулярного лигандного обмена является термодинамически невыгодной ($\Delta G = 21,4$ ккал/моль) и характеризуется высоким энергетическим барьером ($\Delta G^\ddagger = 38,5$ ккал/моль). Таким образом, ключевая стадия – трансметаллирование титанациклопропана в борациклопропан не реализуется для циклических олефинов.

Полагаем, что в реакции между алкилдихлорборанами и циклическими олефинами участвуют каталитически активные гидридные Ti-содержащие интермедиаты, приводящие к продуктам гидроборирования циклоолефинов **48a,b**, **49a,b**, **50a** и **51a,b**, из которых в процессе автоокисления и гидролиза образуются производные бороновой кислоты. Образование гидридных комплексов титана в системе $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}/\text{TГФ}$ известно [117]. Согласно предполагаемой нами схеме (Схема 2.4.24), образующийся при

взаимодействии циклооктена с EtBCl_2 в условиях реакции циклоборирования гидридный комплекс титана переметаллируется с помощью EtBCl_2 до продукта гидроборирования **51a**.

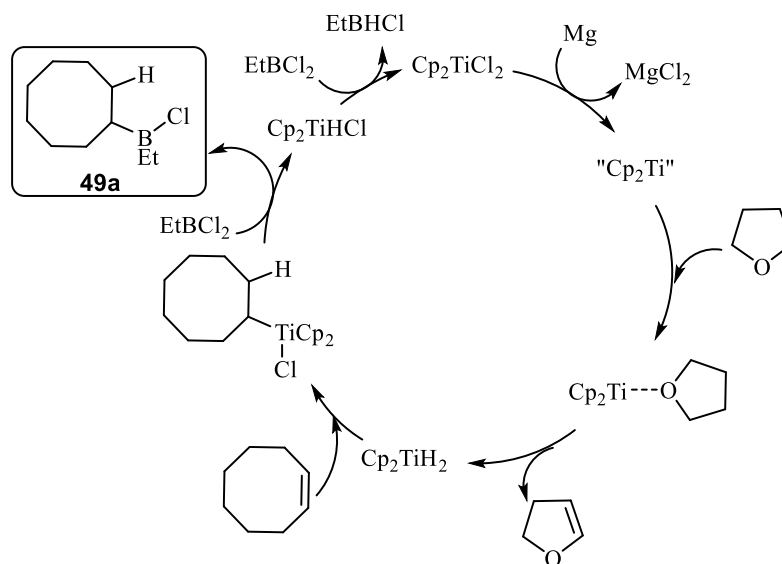


Схема 2.4.24 – Предполагаемая схема образования продукта гидроборирования **49a**

Таким образом, нами показано, что в условиях реакции циклоборирования непредельных соединений с помощью RBCl_2 (R – алкил, арил) ациклические α -олефины образуют продукты циклоборирования (борираны), в то время как циклические олефины в тех же условиях – продукты гидроборирования (циклоалкил(хлор)бораны).

2.5 Катализируемое Cp_2TiCl_2 взаимодействие α -олефинов с аминодихлорборанами

В продолжение исследования влияния природы заместителя при атоме бора в исходных дихлорборанах RBCl_2 в реакциях циклоборирования олефинов изучено взаимодействие ароматических и алифатических α -олефинов с дихлорборанами, содержащими в своей структуре атом азота – R_2NBCl_2 ($\text{R} = i\text{-Pr}, n\text{-Pr}$).

Эксперименты показали, что при взаимодействии диизопропилдихлораминоборана $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$ с ароматическими α -олефинами

в условиях реакции циклоборирования (α -олефин: $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$: Mg : [Ti] = 1 : 1.2 : 2 : 0.2, ТГФ, 20–22 °С, 8 ч) не наблюдаются ожидаемые продукты циклоборирования (B -аминобориранов), а вместо этого селективно образуются *транс*-1-алкенилбораны **58a–d** с выходами 69–95% (Схема 2.5.25). Структура выделенных с помощью ректификации соединений **58a–d** установлена на основании анализа одномерных спектров ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{11}B , а также двумерной корреляционной ЯМР спектроскопии (COSY, HSQC, HMBC).

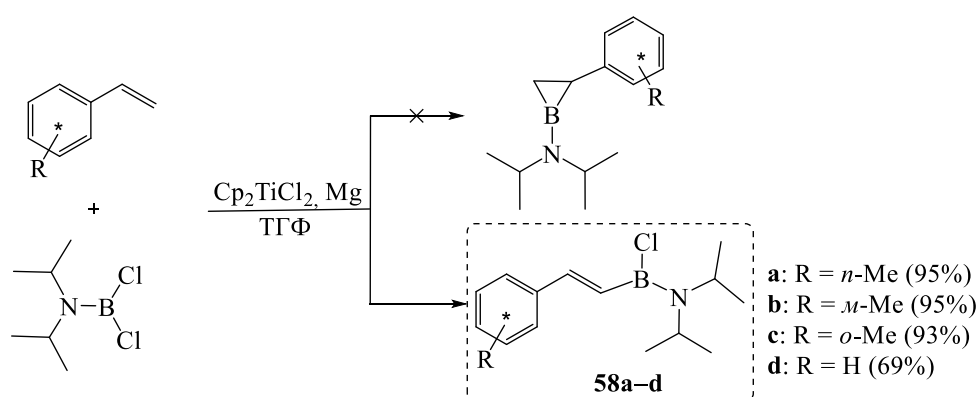


Схема 2.5.25 – Селективное борилирование ароматических α -олефинов с помощью $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$, катализируемое Cp_2TiCl_2

Реакция борилирования ароматических α -олефинов, катализируемая Cp_2TiCl_2 , проходит стереоспецифично с образованием исключительно *транс*-изомера, что было установлено на основе анализа спектров ЯМР ^1H . Так, например, для 1-алкенилборана **58a**, полученного на основе *пара*-метилстирола, величина вицинальной константы спин-спинового взаимодействия протонов двойной связи $\text{CH}=\text{CH}-\text{B}$ [δ_{H} 6.79 м.д (дд)] составляет $^3J = 17.4$ Гц.

Следует отметить, что метиновые протоны двух N -изопропильных групп 1-алкенилборана **58a** являются магнитно-неэквивалентными. Они проявляются двумя хорошо разрешенными гептетами при δ_{H} 3.40 м.д. и δ_{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 сигнал атом бора δ_B 37.0 м.д., характерный для 1-алкенилборанов(диизопропиламино)боранов [118].

С целью изучения влияния природы исходных α -олефинов на направление реакции в Ti-катализируемое взаимодействие с $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$ вовлечены алифатические α -олефины (окт-1-ен и дец-1-ен). 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 указанных α -олефинов с $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$ под действием катализатора Cr_2TiCl_2 показал, что наряду с сигналом $\delta_B \sim 37.0$ м.д. 1-алкенилборанов **59a,b** [δ_B 37.1 для **59a**, δ_B 36.8 для **59b** (Схема 2.5.26)], наблюдается второй сигнал при δ_B 42.1 м.д., соответствующий продукту гидроборирования (**60a,b**).

Таким образом, при использовании в качестве исходных мономеров алифатических α -олефинов в упомянутой выше реакции образуются продукты боририрования **59a,b** и гидроборирования **60a,b** в соотношении 2:3 с общим выходом до 90% (Схема 2.5.26). В спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H реакционной смеси также наблюдается второй набор сигналов. Спектральные отнесения для **59a,60a** и **59b,60b** были выполнены из полученных после ректификации фракций, состоящих из смеси продуктов боририрования и гидроборирования, обогащенных одним из соединений.

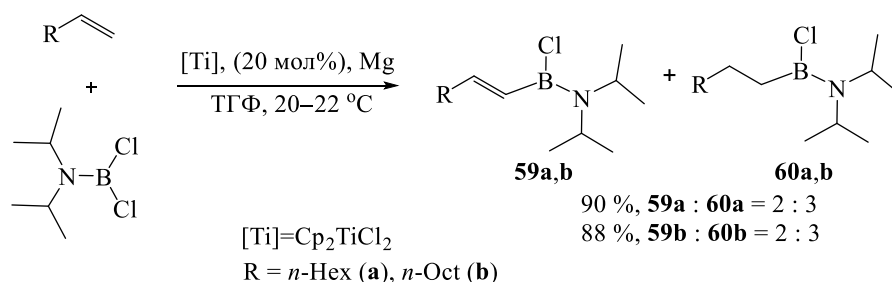


Схема 2.5.26 – Взаимодействие алифатических α -олефинов с $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$, катализируемое Cr_2TiCl_2

С учетом имеющихся в литературе данных [119–121], а также собственных экспериментальных результатов формирование продуктов

борилирования и гидроборирования в реакциях α -олефинов с $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$ можно представить следующей схемой (Схема 2.5.27). На первой стадии происходит восстановление координационно-ненасыщенного Cp_2TiCl_2 до « Cp_2Ti » под действием Mg . На следующей стадии $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$ взаимодействует с « Cp_2Ti » с разрывом B-Cl связи, давая комплекс **61**. В результате внедрения α -олефина по связи Ti-B комплекса **61** формируется комплекс **62**. Далее в результате β -гидридного переноса образуется гидридный комплекс титана **63** и 1-алкенилбораны (**58a-d**, **59a,b**). Затем гидридный комплекс титана взаимодействует с $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$ и через стадию восстановительного элиминирования HCl возвращается в каталитический цикл в виде интермедиата **61** (Путь А).

Образовавшийся в ходе реакции гидридный комплекс титана **63** также реагирует с исходным α -олефином, превращаясь в комплекс **64**, переметаллирование которого реагентом $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$ дает продукты гидроборирования **60a,b** с одновременной регенерацией катализатора Cp_2TiCl_2 .

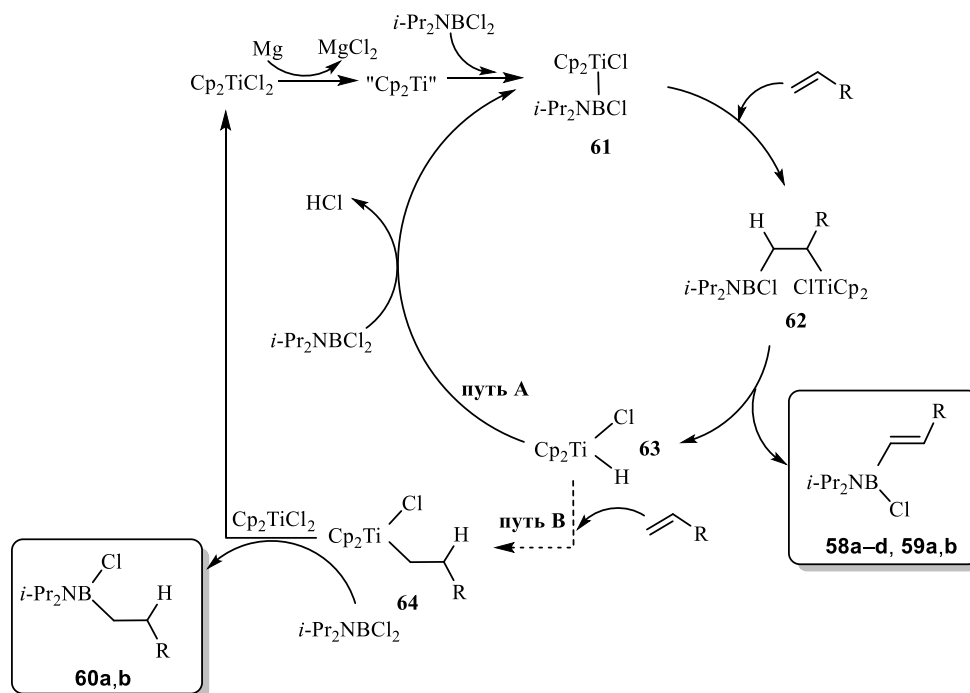


Схема 2.5.27 – Предполагаемый каталитический цикл реакции борилирования α -олефинов с помощью $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$ в присутствии Cp_2TiCl_2

Однако образование в случае алифатических α -олефинов смеси продуктов борилирования и гидроборирования в соотношении 2:3 (вместо 1:1) свидетельствуют о том, что продукты гидроборирования могут образоваться по другому пути, например, с участием гидридных комплексов титана, генерированных в системе $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$ с участием молекулы ТГФ (См. главу 2.4).

Аналогичные результаты были получены при использовании в качестве борного реагента $n\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$, однако в этом случае выход продуктов борилирования и гидроборирования заметно снижается.

Обнаруженное направление взаимодействия α -олефинов с аминодихлорборанами R_2NBCl_2 – реакция борилирования открывает новый путь к синтезу 1-алкенилборанов, являющихся полезными интермедиатами в синтетической органической и медицинской химии, а также эффективными строительными блоками в синтезе новых π -сопряженных борсодержащих систем при создании фотофизических и электронных устройств.

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Одномерные (^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F) и двумерные (COSY, HSQC, HMBC) спектры ЯМР записаны в CDCl_3 на спектрометре Bruker Avance 400 с рабочей частотой 400.13 МГц для ^1H , 100.62 МГц для ^{13}C , 128.33 МГц для ^{11}B , 376.37 МГц для ^{19}F . При регистрации спектров ЯМР ^1H и ^{13}C в качестве внутреннего стандарта использовали ТМС, для спектров ^{11}B – $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Химические сдвиги (δ) даны в миллионных долях.

Хроматографический анализ продуктов окисления, триметилсилильных эфиров и борирана проводили на приборе Shimadzu GC-9A (капиллярная колонка 2000x2мм, неподвижная фаза – силикон SE-30 (5 %) на Chromaton N-AW-HMDS (0.125–0.160 мм), газ-носитель – гелий (30 мл/мин), при программировании температуры от 50 до 300 °С со скоростью 8 °С/мин.

Масс-спектры регистрировали на приборе Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra (капиллярная колонка Supelco PTE-5 (60 м × 0.25 мм, газ-носитель – гелий, программирование температуры от 40 до 280 °С со скоростью 8 °С/мин, температура испарителя 260 °С, температура источника ионов 200 °С, с энергией ионизирующих электронов 70 эВ.

ИК спектры снимали на спектрометре Bruker Vertex 70v (жидкая плёнка).

Определение молекулярной массы борорганических соединений осуществляли криоскопическим методом в бензоле по методике [122] в стеклянной трехгорлой ячейке, снабженной термометром Бэкмана (точность измерения температуры замерзания 0.005 °С).

3.1 Очистка исходных реагентов и растворителей

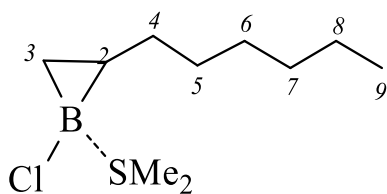
В работе использовали коммерчески доступные PhBCl_2 и Cr_2TiCl_2 (Sigma-Aldrich). Мономеры (гекс-1-ен, окт-1-ен, дец-1-ен, стирол, *орто*-, *мета*-, *пара*-метилстиролы, аллилбензол) использовали с чистотой не менее

99%. Перед опытами α -олефины предварительно обезвоживали и перегоняли по методике [123] Эфирные растворители (ТГФ и диэтиловый эфир) выдерживали над NaOH (тв.), пропускали через Al_2O_3 , кипятили над натриевой дробью, перегоняли в токе аргона над $LiAlH_4$ [124] С целью создания инертной атмосферы для работы с металлоорганическими соединениями использовали аргон марки «чистый» (ГОСТ 10157-73), дополнительно очищенный от следов влаги и кислорода пропусканием через систему, состоящую из последовательно соединенных колонн (конц. H_2SO_4 , KOH, прокаленные молекулярные сита).

3.2 Синтез 2-алкил(арил)-1-хлорбориранов

В стеклянный реактор (50 мл) в атмосфере сухого аргона при перемешивании с помощью магнитной мешалки загружали последовательно при охлаждении до $0^\circ C$ 5 мл ТГФ, 3 ммоль (0.072 г) порошка Mg, 1 ммоль α -олефина, 0.2 ммоль (0.050 г) катализатора Cr_2TiCl_2 и 2 ммоль (0.36 г) BCl_3 SMe_2 . Смесь перемешивали при $0^\circ C$ 1 ч. Затем реакцию массу нагревали до комнатной температуры ($\sim 20-22^\circ C$) и перемешивали еще 14 ч, после чего центрифугировали, растворитель выпаривали и 1-хлор-2-R-бориран анализировали с помощью ЯМР.

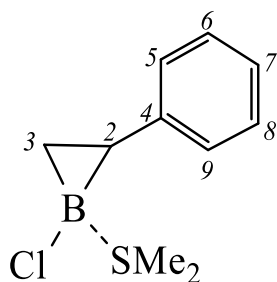
1-Хлор-2-гексилбориран (3)



Нестабильное соединение охарактеризовано методом ЯМР в растворе без выделения в индивидуальном виде, поэтому его выход (80%) соответствует выходу продукта трансформации (**25a**). Конверсия до 85% (по данным спектроскопии ЯМР 1H). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.58$ (уш.м, 1H, H^{3A}), 0.39 (уш.м, 1H, H^{3B}), 0.51–0.58 м (3H, H_3^9), 0.85–1.1 (м 11H, H^2 , H_2^{4-8}), 1.28 (м 6H, $S(CH_3)_2$). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, м.д., 100.62 МГц): δ

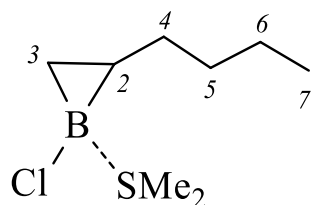
= 13.67, 16.62 (C^3 , $W_{1/2} = 30.6$ Гц), 17.40 ($S(CH_3)_2$), 22.33, 24.50 (C^2), 28.96, 29.90, 31.19, 32.20. Спектр ЯМР ^{11}B ($CDCl_3$, м.д., 128.33 МГц): $\delta = 2.54$.

1-Хлор-2-фенилборирана (12с)



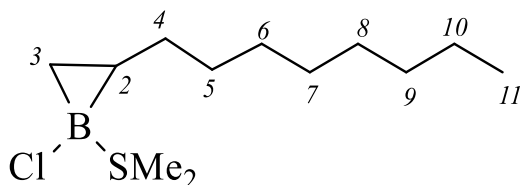
Нестабильное соединение охарактеризовано методом ЯМР в растворе без выделения в индивидуальном виде. Конверсия до 75% (по данным спектроскопии ЯМР 1H). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.39$ (уш.м, 1H, H^{3A}), 0.62 (уш.м, 1H, H^{3B}), 1.15–1.26 [м, 7H, H^2 , $S(CH_3)_2$], 7.00–7.20 (м, 5H, $5CH_{аром}$). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, м.д., 100.62 МГц): $\delta = 17.36$ (C^3 , $W_{1/2} = 27.9$ Гц), 18.74 [$S(CH_3)_2$], 25.90 (C^2), 126.50, 127.57, 128.04, 144.10. Спектр ЯМР ^{11}B ($CDCl_3$, м.д., 128.33 МГц): $\delta = 2.78$.

1-Хлор-2-бутилбориран (12а)



Нестабильное соединение охарактеризовано методом ЯМР в растворе без выделения в индивидуальном виде. Конверсия до 75% (по данным спектроскопии ЯМР 1H). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.51$ (уш.м, 1H, H^{3A}), 0.40 (уш.м, 1H, H^{3B}), 0.55–0.62 (м, 3H, H_3^7), 0.80–1.05 (м, 7H, H^2 , H_2^{4-6}), 1.27 (м, 6H, $S(CH_3)_2$). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, м.д., 100.62 МГц): $\delta = 13.43$, 16.91 (C^3 , $W_{1/2} = 28.1$ Гц), 18.80 ($S(CH_3)_2$), 22.90, 25.05 (C^2), 29.94, 32.20. Спектр ЯМР ^{11}B ($CDCl_3$, м.д., 128.33 МГц): $\delta = 2.95$.

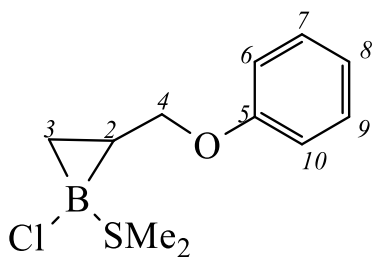
1-Хлор-2-октилбориран (12b)



Нестабильное соединение охарактеризовано методом ЯМР в растворе без выделения в индивидуальном виде, поэтому его выход (92%) соответствует выходу

продукта трансформации (25b). Конверсия до 96% (по данным спектроскопии ЯМР ^1H). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.42$ (уш.м, 1H, H^{3A}), 0.59 (уш.м, 1H, H^{3B}), 0.65–0.70 (м, 3H, H_3^{11}), 1.00–1.40 (м, 21H, H^2 , H_2^{4-10} , $\text{S}(\text{CH}_3)_2$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д., 100.62 МГц): $\delta = 13.67$, 17.26 (C^3 , $W_{1/2} = 30.1$ Гц), 18.10 ($\text{S}(\text{CH}_3)_2$), 22.42, 25.50 (C^2), 28.90, 29.1, 29.40, 29.50, 31.05, 32.11. Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д., 128.33 МГц): $\delta = 2.75$.

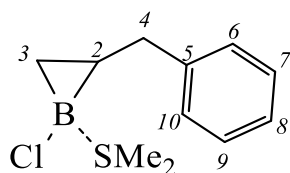
1-Хлор-2-(феноксиметил)бориран (16)



Нестабильное соединение охарактеризовано методом ЯМР в растворе без выделения в индивидуальном виде. Конверсия до 85% (по данным спектроскопии ЯМР ^1H). Спектр ЯМР ^1H

(CDCl_3 , м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.55$ (уш.м, 1H, H^{3A}), 0.44 (уш.м, 1H, H^{3B}), 1.10 (уш.м, 1H, H^2), 1.20 (м, $\text{S}(\text{CH}_3)_2$), 2.80 (м, 1H, H^{4A}), 3.25 (м, 1H, H^{4B}), 6.40 м, 6.63 м, 6.77 (м, 5H, $\text{CH}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д., 100.62 МГц): $\delta = 17.10$ (C^3 , $W_{1/2} = 19.6$ Гц), 18.30 ($\text{S}(\text{CH}_3)_2$), 24.55 (C^2), 68.50 ($\text{C}^4\text{-O}$), 117.16, 120.27, 127.90, 161.10. Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д., 128.33 МГц): $\delta = 2.67$.

1-Хлор-2-бензилбориран (20)

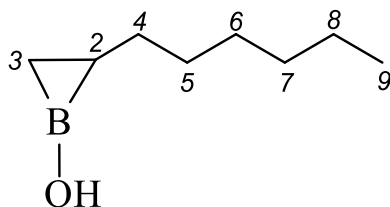


Нестабильное соединение охарактеризовано методом ЯМР в растворе без выделения в индивидуальном виде. Конверсия до 40% (по данным спектроскопии ЯМР ^1H). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.38$ (уш.м, 1H, H^{3A}), 0.62 (уш.м, 1H, H^{3B}), 1.20–1.29 (уш.м, 7H, H^2 , $\text{S}(\text{CH}_3)_2$), 2.48 (м, 2H, H_2^4), 7.04–7.17 (м, 5H, $\text{CH}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д., 100.62 МГц): $\delta = 17.79$ (C^3 , $W_{1/2} = 30.8$ Гц), 18.50 (SMe_2), 24.30 (C^2), 37.71 (C^4), 125.30, 127.60, 127.80, 144.10. Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д., 128.33 МГц): $\delta = 2.84$.

3.3 Синтез 2-алкилбориран-1-олов

К раствору 10 ммоль борирана (1-хлор-2-гексилбориран **3** и 1-хлор-2-октилбориран **12b**), синтезированные по вышеуказанной методике, в 20 мл ТГФ добавляли 2 мл воды и смесь перемешивали 3 ч. Борираны синтезировали согласно методам описанных выше. После отделения органического слоя водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром (2 x 10 мл). Эфирные экстракты объединяли с органическим слоем, растворитель упаривали, а остаток перегоняли при пониженном давлении.

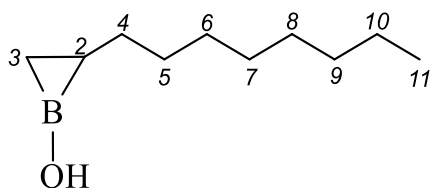
2-Гексилбориран-1-ола (25a)



Выход 90% (1.26 г. 9.0 ммоль), светло-серая жидкость, т. кип. 90 °С (5 мм рт.ст.). Найдено, (%): С 69.96; Н 12.12. $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{BO}$. Вычислено, (%): С 70.10; Н 12.33. ИК спектр ν , cm^{-1} : 3470, 2951, 2948, 2922, 2850, 1603, 1448, 1376, 1356, 1325, 1263, 1189, 1032, 893, 810, 766, 721, 670, 649. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.90$ (т, 3H, CH_3 , $J = 6.4$ Гц), 1.20–1.65 (м,

8H, 4CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, м.д., 100.62 МГц): δ = 14.06, 22.63, 29.24, 29.30, 31.80. Спектр ЯМР ¹¹B (CDCl₃, м.д., 128.33 МГц): δ = 32.14. [В спектрах ЯМР ¹H и ¹³C сигналы протонов и углеродных атомов, связанных с атомом бора (B–C²H–, B–C³H₂–), а также C⁴H₂ не проявляются].

2-Октилбориран-1-ол (25b)



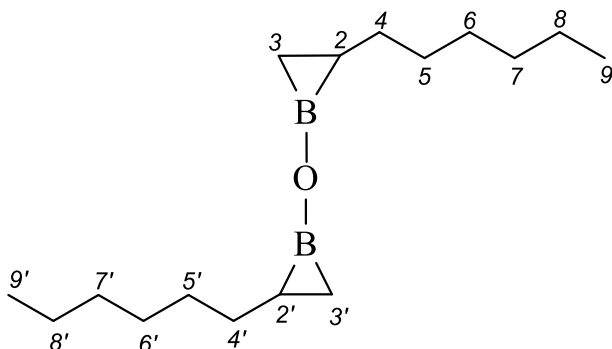
Выход 92% (1.55 г, 9.2 ммоль), светло-серая жидкость, т. кип. 115 °С (5 мм рт.ст.). ИК спектр ν , см⁻¹: 3466, 2956, 2924, 2854, 1717, 1619, 1467, 1376, 1321, 1260, 1217, 1032, 893, 804, 760, 720, 668. Спектр ЯМР ¹H

(CDCl₃, м.д., 400.13 МГц): δ = 0.90 (т, 3H, CH₃, J = 6.8 Гц), 1.20–1.50 (м, 12H, 6CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, м.д., 100.62 МГц): δ = 14.10, 22.68, 29.35, 29.42, 29.61, 29.65, 31.90. Спектр ЯМР ¹¹B (CDCl₃, м.д., 128.33 МГц): δ = 32.12. [В спектрах ЯМР ¹H и ¹³C сигналы протонов и углеродных атомов, связанных с атомом бора (B–C²H–, B–C³H₂–), а также C⁴H₂ не проявляются].

3.4 Синтез 1,1'-бис(2-алкилбориран)оксидов

Раствор бориран-1-олов (0.5 ммоль) в CDCl₃ (0.5 мл) выдерживали над безводным MgSO₄ (0.050 г) в течении 24 ч. Полученные ангидриды анализировали методом ЯМР.

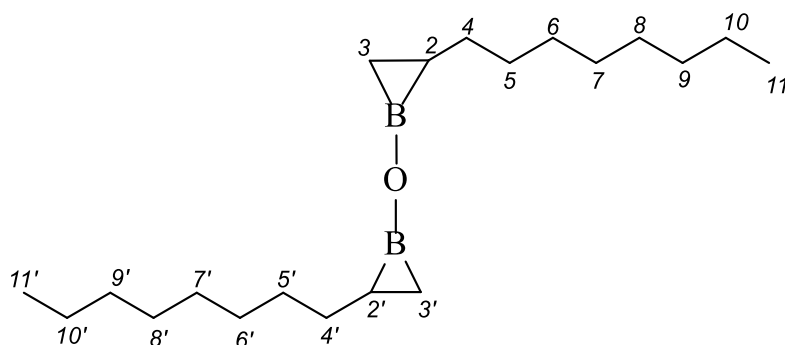
1,1'-Бис(2-гексилбориран)оксид (26a)



Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д., 400.13 МГц): δ = 0.90 (т, 6H, 2CH₃, J = 6.2 Гц), 1.21–1.50 (м, 16H, 8CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, м.д., 100.62 МГц): δ = 14.07, 22.63, 29.24, 29.31, 31.80. Спектр ЯМР

^{11}B (CDCl_3 , м.д., 128.33 МГц): $\delta = 18.62$. [В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сигналы протонов и углеродных атомов, связанных с атомом бора ($\text{B}-\text{C}^2\text{H}-$, $\text{B}-\text{C}^3\text{H}_2-$, $\text{B}-\text{C}^2'\text{H}-$, $\text{B}-\text{C}^3'\text{H}_2-$), а также C^4H_2 и $\text{C}^4'\text{H}_2$ не проявляются].

1,1'-Бис(2-октилбориран)оксид (26b)



Спектр ЯМР ^1H
(CDCl_3 , м.д., 400.13
МГц): $\delta = 0.89$ (т, 6H,
2 CH_3 , $J = 6.8$ Гц), 1.20–
1.50 (м, 24H, 12 CH_2).
Спектр ЯМР ^{13}C
(CDCl_3 , м.д., 100.62

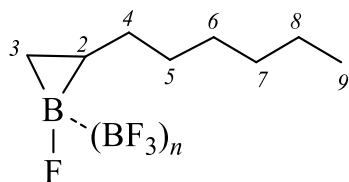
МГц): $\delta = 14.09$, 22.67, 29.34, 29.49, 29.61, 29.64, 31.91. Спектр ЯМР ^{11}B
(CDCl_3 , м.д., 128.33 МГц): $\delta = 18.34$. [В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сигналы протонов и углеродных атомов, связанных с атомом бора ($\text{B}-\text{C}^2\text{H}-$, $\text{B}-\text{C}^3\text{H}_2-$, $\text{B}-\text{C}^2'\text{H}-$, $\text{B}-\text{C}^3'\text{H}_2-$), а также C^4H_2 и $\text{C}^4'\text{H}_2$ не проявляются].

3.5 Общая методика синтеза 1-фтор-2-алкилбориранов

В стеклянный реактор (50 мл) в атмосфере аргона при перемешивании на магнитной мешалке последовательно загружали при 0°C 20 мл ТГФ, 40 ммоль (0.96 г) Mg (порошок), 10 ммоль α -олефина, 1 ммоль (0.25 г) катализатора Cr_2TiCl_2 , 30 ммоль (4.2 г) $\text{VF}_3 \cdot \text{TGF}$. Смесь перемешивали при 0°C 1 ч. Затем реакционную массу нагревали до комнатной температуры (~ 20 – 22°C) и перемешивали еще 14 ч, после чего центрифугировали, ТГФ выпаривали, а остаток перегоняли в вакууме в атмосфере аргона.

1-Фтор-2-гексилбориран·(BF_3) $_n$ (27)

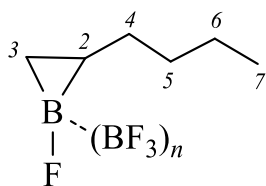
Выход 0.87 г, т. кип. 83 – 87°C (27 мм рт.ст.).



Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.90$
(т, 3H, C^9H_3 , $J = 6.4$ Гц), 1.23–1.35 (м, 10H, C^{4-8}H_2).

Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д., 100.62 МГц): $\delta = 14.22$ (C^9), 22.81 (C^8); 29.37, 29.54, 29.55 [(C^{4-6})], 32.07 (C^7). Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д., 128.33 МГц): $\delta = -1.78, -0.10$. Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3 , м.д. 376.37 МГц) $\delta = -155.66, -151.98$. [В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сигналы протонов и углеродных атомов, связанных с атомом бора ($\text{B}-\text{C}^2\text{H}-$, $\text{B}-\text{C}^3\text{H}_2$) не проявляются].

1-Фтор-2-бутилбориран· $(\text{BF}_3)_n$ (28a)

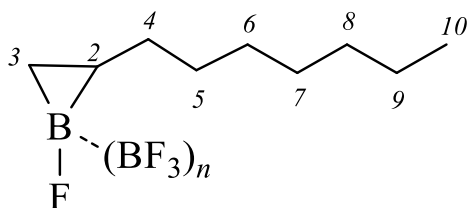


Выход 0.67 г, т. кип. 55–59°C (40 мм рт.ст.).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.89$ (т, 3H, C^7H_3 , $J = 7.2$ Гц), 1.22–1.33 (м, 6H, C^{4-6}H_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д., 100.62 МГц): $\delta = 13.91$ (C^7), 22.73

(C^6), 29.81 (C^5), 31.93 (C^4). Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д., 128.33 МГц): $\delta = -1.10, -0.20$. Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3 , м.д. 376.37 МГц) $\delta = -156.46, -151.32$. [В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сигналы протонов и углеродных атомов, связанных с атомом бора ($\text{B}-\text{C}^2\text{H}-$, $\text{B}-\text{C}^3\text{H}_2$) не проявляются].

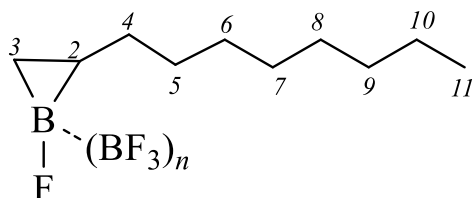
1-Фтор-2-гептилбориран· $(\text{BF}_3)_n$ (28b)



Выход 1.0 г, т. кип. 65–68°C (5 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.90$ (т, 3H, C^{10}H_3 , $J = 6.6$ Гц), 1.26–1.40 (м, 12H, C^{4-9}H_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д., 100.62 МГц): $\delta = 14.21$ (C^{10}),

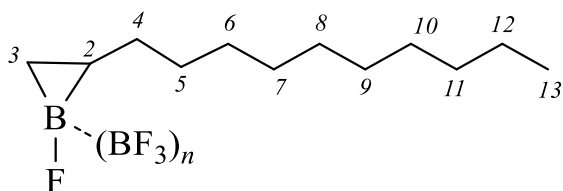
22.70 (C^9); 29.36, 29.44, 29.53, 29.63 [(C^{4-7})], 32.07 (C^8). Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д., 128.33 МГц): $\delta = -1.37, -0.01$. Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3 , м.д. 376.37 МГц) $\delta = -155.90, -152.50$. [В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сигналы протонов и углеродных атомов, связанных с атомом бора ($\text{B}-\text{C}^2\text{H}-$, $\text{B}-\text{C}^3\text{H}_2$) не проявляются].

1-Фтор-2-октилбориран·(BF₃)_n (28c)



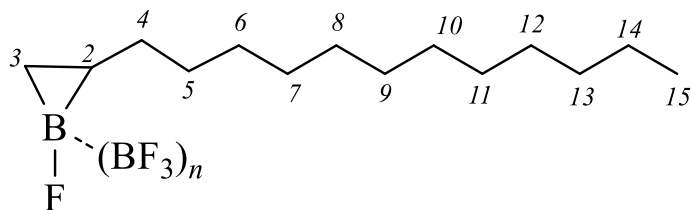
Выход 0.99 г, т. кип. 81–85°C (5 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.91$ (т, 3H, C¹¹H₃, $J = 7.0$ Гц), 1.20–1.37 (м, 16H, C^{4–10}H₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, м.д., 100.62 МГц): $\delta = 14.20$ (C¹¹), 22.90 (C¹⁰); 29.50, 29.63, 29.74, 29.80, 29.81 [(C^{4–8})], 32.20 (C⁹). Спектр ЯМР ¹¹B (CDCl₃, м.д., 128.33 МГц): $\delta = -1.25, -0.08$. Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д. 376.37 МГц) $\delta = -156.11, -151.55$. [В спектрах ЯМР ¹H и ¹³C сигналы протонов и углеродных атомов, связанных с атомом бора (B–C²H–, B–C³H₂) не проявляются].

1-Фтор-2-децилбориран·(BF₃)_n (28d)



Выход 1.10 г, т. кип. 80–86°C (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.91$ (т, 3H, C¹³H₃, $J = 6.8$ Гц), 1.22–1.40 (м, 18H, C^{4–12}H₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, м.д., 100.62 МГц): $\delta = 14.10$ (C¹³), 22.81 (C¹²); 29.34, 29.47, 29.49, 29.68, 29.73, 29.79, 29.24 [(C^{4–10})], 32.06 (C¹¹). Спектр ЯМР ¹¹B (CDCl₃, м.д., 128.33 МГц): $\delta = -1.50, -0.01$. Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д. 376.37 МГц) $\delta = -155.90, -151.15$. [В спектрах ЯМР ¹H и ¹³C сигналы протонов и углеродных атомов, связанных с атомом бора (B–C²H–, B–C³H₂) не проявляются].

1-Фтор-2-додecilбориран·(BF₃)_n (28e)



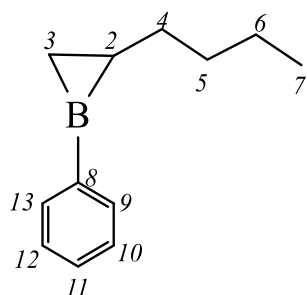
Выход 1 г, т. кип. 103–108°C (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д., 400.13 МГц): δ = 0.92 (т, 3H, C¹⁵H₃, J = 7.0 Гц), 1.23–1.41 (м, 22H, C^{4–14}H₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃,

м.д., 100.62 МГц): δ = 14.34 (C¹⁵), 22.93 (C¹⁴); 29.20, 29.45, 29.60, 29.79, 29.82, 29.89, 29.90, 29.93, 29.95 [(C^{4–12})], 32.07 (C¹³). Спектр ЯМР ¹¹B (CDCl₃, м.д., 128.33 МГц): δ = –1.73, –0.07. Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д. 376.37 МГц) δ = –156.11, –152.55. [В спектрах ЯМР ¹H и ¹³C сигналы протонов и углеродных атомов, связанных с атомом бора (B–C²H–, B–C³H₂) не проявляются].

3.6 Синтез 2-алкил-1-фенилбориранов

В стеклянный реактор (50 мл) в атмосфере сухого аргона при перемешивании последовательно загружали при 0°C 30 мл Et₂O, 10 ммоль α-олефина, 20 ммоль (0.486 г) порошка Mg, 2.0 ммоль (0.498 г) Cr₂TiCl₂, добавляли по каплям 12 ммоль (1.91 г) PhBCl₂ и перемешивали в течение 1 ч. Затем реакционную массу нагревали до комнатной температуры (~ 20–22 °C) и перемешивали еще 14 ч, после чего центрифугировали, диэтиловый эфир отгоняли. Через 30 мин реакционную массу помещали в сублимационную камеру и подвергали термической возгонке в вакууме.

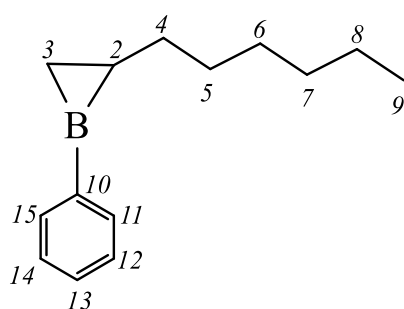
2-Бутил-1-фенилбориран (29a)



Выход: 80% (1.38 г, 8.0 ммоль). Белое твердое вещество. Найдено, (%): C 83.62; H 9.92. C₁₂H₁₇B. Вычислено, (%): C 83.69; H 9.88. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д., 400.13 МГц): δ = 0.89–0.99 (м, 3H, C⁷H₃), 1.22–1.48 (м, 4H, C^{5–6}H₂), 7.29–7.39 (м, 2H, Ph), 7.55–

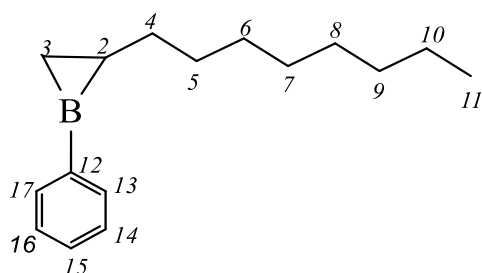
7.64 (м, 1H, Ph), 8.24–8.35 (м, 2H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д., 100.62 МГц): $\delta = 14.32, 22.80, 31.96, 128.19, 132.92, 135.85$. Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д., 128.33 МГц): $\delta = 29.02$. [В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сигналы протонов и углеродных атомов, связанных с атомом бора ($\text{B}-\text{C}^2\text{H}-$, $\text{B}-\text{C}^3\text{H}_2$ $\text{B}-\text{C}^{\text{Ph}}$), а также сигналы C^4H_2 не проявляются].

2-Гексил-1-фенилбориран (29b)



Выход: 75% (1.50 г, 7.5 ммоль). Белое твердое вещество. Найдено, (%): С 83.81; Н 10.35. $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{B}$. Вычислено, (%): С 83.95; Н 10.49. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.83-1.05$ (м, 3H, C^9H_3), 1.06–1.53 (м, 8H, C^{5-8}H_2), 1.53–1.58 (м, 1H, $\text{C}^4\text{H}^{\text{A}}$), 1.75–1.78 (м, 1H, $\text{C}^4\text{H}^{\text{B}}$), 7.40–7.72 (м, 4H, Ph), 8.24–8.40 (м, 1H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д., 100.62 МГц): $\delta = 14.30, 22.87, 29.51, 29.74, 32.04, 38.63, 128.17, 132.88, 135.84$. Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д., 128.33 МГц): $\delta = 30.29$. [В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сигналы протонов и углеродных атомов, связанных с атомом бора ($\text{B}-\text{C}^2\text{H}-$, $\text{B}-\text{C}^3\text{H}_2$ $\text{B}-\text{C}^{\text{Ph}}$) не проявляются].

2-Октил-1-фенилбориран (29c)



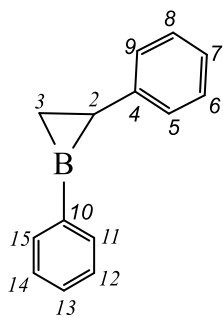
Выход: 70% (1.60 г, 7.0 ммоль). Бледно-желтое твердое вещество. Найдено, (%): С 84.02; Н 10.99. $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{B}$. Вычислено, (%): С 84.14; Н 10.96. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.91-1.01$ (м, 3H, C^{11}H_3), 1.19–1.55 (м, 12H, $\text{C}^{5-10}\text{H}_2$), 7.20–7.30 (м, 2H, Ph), 7.50–7.60 (м, 1H, Ph), 8.20 (м, 2H, Ph).

Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д., 100.62 МГц): $\delta = 14.34, 22.91, 29.55, 29.73, 29.81, 29.92, 32.13, 128.21, 132.93, 135.87$. Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д., 128.33 МГц): $\delta = 28.66$. [В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сигналы протонов и углеродных атомов, связанных с атомом бора ($\text{B}-\text{C}^2\text{H}-$, $\text{B}-\text{C}^3\text{H}_2$ $\text{B}-\text{C}^{\text{Ph}}$), а также сигналы C^4H_2 не проявляются].

3.7 Синтез 2-арил(бензил)-1-фенилбориранов

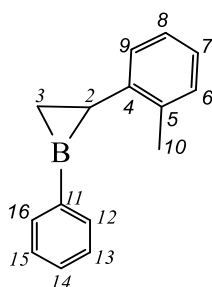
В стеклянный реактор (50 мл) в атмосфере сухого аргона при перемешивании последовательно загружали при 0°C 30 мл Et_2O , 10 ммоль α -олефина, 20 ммоль (0.486 г) порошка Mg , 2.0 ммоль (0.498 г) Cr_2TiCl_2 , добавляли по каплям 12 ммоль (1.91 г) PhBCl_2 и перемешивали в течение 1 ч. Затем реакционную массу нагревали до комнатной температуры ($\sim 20-22^\circ\text{C}$) и перемешивали еще 14 ч, после чего центрифугировали, диэтиловый эфир и непрореагировавшие исходные олефины отгоняли и анализировали методом ЯМР.

1,2-Дифенилбориран (29d)



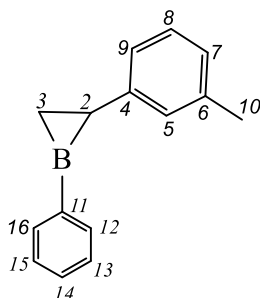
Нестабильное соединение **29b** охарактеризовано методом ЯМР в растворе без выделения в индивидуальном виде, поэтому его выход (80 %) соответствует сумме выходов продуктов трансформации (спиртов **13c**, **14c** и **15c**). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д., 400.13 МГц): $\delta = 7.01-7.30$ (м, 5H, Ph), 7.35–7.60 (м, 3H, Ph), 8.21 (м, 2H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д., 100.62 МГц): $\delta = 125.30, 126.99, 127.10, 128.89, 131.90, 136.15, 144.10$. Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д., 128.33 МГц): $\delta = 30.51$. [В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сигналы протонов и углеродных атомов, связанных с атомом бора ($\text{B}-\text{C}^2\text{H}-$, $\text{B}-\text{C}^3\text{H}_2$ $\text{B}-\text{C}^{\text{Ph}}$) не проявляются].

2-(2-Метилфенил)-1-фенилбориран (29e)



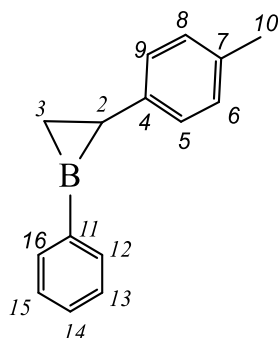
Нестабильное соединение **29e** охарактеризовано методом ЯМР в растворе без выделения в индивидуальном виде. Конверсия до 55% (по данным спектроскопии ЯМР ^1H) Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д., 400.13 МГц): $\delta = 2.25$ (уш. с, 3H, MePh), 6.50–6.75, 8.15–8.30 (м, 9H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д., 100.62 МГц): $\delta = 19.19, 120.68, 125.91, 126.26, 126.57, 128.36, 128.88, 130.45, 135.95, 142.57$. Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д., 128.33 МГц): $\delta = 30.83$. [В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сигналы протонов и углеродных атомов, связанных с атомом бора ($\text{B}-\text{C}^2\text{H}-$, $\text{B}-\text{C}^3\text{H}_2$ $\text{B}-\text{C}^{Ph}$) не проявляются].

2-(3-Метилфенил)-1-фенилбориран (29f)



Нестабильное соединение **29f** охарактеризовано методом ЯМР в растворе без выделения в индивидуальном виде. Конверсия до 47% (по данным спектроскопии ЯМР ^1H) Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д., 400.13 МГц): $\delta = 2.34-2.56$ (уш. с, 3H, MePh), 6.70–6.85, 8.10–8.25 (м, 9H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д., 100.62 МГц): $\delta = 22.36, 124.24, 126.03, 126.14, 127.98, 128.45, 130.57, 135.60, 138.80, 145.10$. Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д., 128.33 МГц): $\delta = 31.03$. [В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сигналы протонов и углеродных атомов, связанных с атомом бора ($\text{B}-\text{C}^2\text{H}-$, $\text{B}-\text{C}^3\text{H}_2$ $\text{B}-\text{C}^{Ph}$) не проявляются].

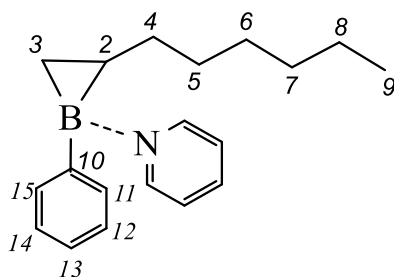
2-(4-Метилфенил)-1-фенилбориран (29g)



Нестабильное соединение **29g** охарактеризовано методом ЯМР в растворе без выделения в индивидуальном виде. Конверсия до 53% (по данным спектроскопии ЯМР ^1H) Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д., 400.13 МГц): $\delta = 2.44, 2.48$ (уш. с, 3H, MePh), 7.10–7.70, 8.10–8.30 (м, 9H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д., 100.62 МГц): $\delta = 21.58, 123.44, 127.22, 127.63, 133.78, 134.80, 138.08, 144.32$. Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д., 128.33 МГц): $\delta = 30.98$. [В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сигналы протонов и углеродных атомов, связанных с атомом бора ($\text{B}-\text{C}^2\text{H}-$, $\text{B}-\text{C}^3\text{H}_2$ $\text{B}-\text{C}^{\text{Ph}}$) не проявляются].

3.8 Синтез пиридиния 2-гексил-1-фенилбориран-1-ида (29b·Py)

В стеклянный реактор (10 мл) в атмосфере сухого аргона при перемешивании последовательно загружали при 0°C 5 мл Et_2O , 1 ммоль (0.11 г) окт-1-ена, 2 ммоль (0.05 г) порошка Mg, 0.2 ммоль (0.05 г) Cr_2TiCl_2 , добавляли по каплям 1.2 ммоль (0.19 г) PhBCl_2 и перемешивали в течение 1 ч. Затем реакционную массу нагревали до комнатной температуры ($\sim 20\text{--}22^\circ\text{C}$) и перемешивали еще 14 ч, после чего центрифугировали, диэтиловый эфир отгоняли, добавляли эквимольное количество пиридина 1.2 ммоль (0.1 г) и бориран анализировали методом ЯМР в CDCl_3 .

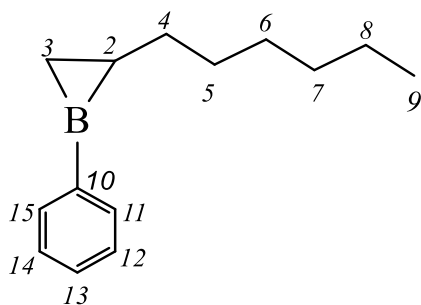


Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.68\text{--}0.85$ (м, 3H, C^9H_3), 1.01–1.50 (м, 8H, $\text{C}^5\text{--}8\text{H}_2$), 7.00–7.30, 7.40–7.60, 7.97–8.05, 8.53–8.85 (м, 10H, Py, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д., 100.62 МГц): $\delta = 13.69, 22.25, 29.00, 29.01, 31.50, 124.29, 127.09, 129.09, 133.18, 136.14, 148.50$. Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д., 128.33 МГц): $\delta = 2.10$. [В спектрах ЯМР

^1H и ^{13}C сигналы протонов и углеродных атомов, связанных с атомом бора ($\text{B}-\text{C}^2\text{H}-$, $\text{B}-\text{C}^3\text{H}_2$ $\text{B}-\text{C}^{\text{Ph}}$), а также сигналы C^4H_2 не проявляются].

3.9 Синтез 2-гексил-1-фенилборирана (29b) в ТГФ

В стеклянный реактор (10 мл) в атмосфере сухого аргона при перемешивании последовательно загружали при 0°C 5 мл ТГФ, 1 ммоль (0.112 г) окт-1-ена, 2 ммоль (0.05 г) порошка Mg, 0.2 ммоль (0.05 г) Cr_2TiCl_2 , добавляли по каплям 1.2 ммоль (0.19 г) PhBCl_2 и перемешивали в течение 1 ч. Затем реакционную массу нагревали до комнатной температуры ($\sim 25^\circ\text{C}$) и перемешивали еще 14 ч, после чего центрифугировали, часть ТГФ отгоняли и анализировали бориран методом ЯМР в CDCl_3 .



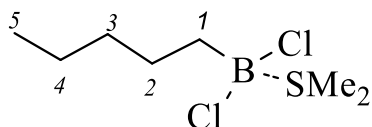
Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.90-1.06$ (м, 3H, C^9H_3), $1.20-1.43$ (м, 8H, C^{5-8}H_2), $1.53-2.05$ (м, ТГФ), $3.50-3.68$ (м, ТГФ), $6.90-7.92$ (м, 4H, Ph), $8.14-8.35$ (м, 1H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д., 100.62 МГц): $\delta = 14.16, 22.70, 25.17$ (ТГФ), 29.35, 29.60, 31.95, 69.45 (ТГФ), 127.64, 130.72, 133.35. Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д., 128.33 МГц): $\delta = 2.84$. [В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сигналы протонов и углеродных атомов, связанных с атомом бора ($\text{B}-\text{C}^2\text{H}-$, $\text{B}-\text{C}^3\text{H}_2$ $\text{B}-\text{C}^{\text{Ph}}$), а также сигналы C^4H_2 не проявляются].

3.10 Синтез диметилсульфидных комплексов дихлорборанов

Дихлорбораны RBCl_2 ($\text{R} = n\text{-Pent}, n\text{-Hex}, \text{Ph}(\text{CH}_2)_2, \text{Naphth}(\text{CH}_2)_2, \text{cyclo-Oct}, \text{exo-norbornyl}$) были синтезированы в виде комплексов с SMe_2 согласно методике [126]. В стеклянный реактор в атмосфере аргона при перемешивании последовательно загружают при комнатной температуре ($\sim 20-22^\circ\text{C}$) (12 ммоль) α -олефина и 1.385 мл (12 ммоль) $\text{HBCl}_2 \cdot \text{SMe}_2$ и перемешивают в течение 3 часов. Затем продукт реакции перегоняли в

потоке аргона. Спектральные данные для данных комплексов были получены впервые.

***n*-Пентилдихлорборан-диметилсульфидный комплекс**

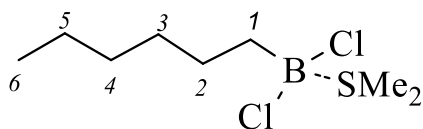


Выход: 75% (1.61 г, 7.5 ммоль). Бесцветная дымящаяся на воздухе жидкость,

т.кип. 161 °С. Найдено, (%): С 38.99; Н 7.78.

$C_7H_{17}BCl_2S$. Вычислено, (%): С 39.07; Н 7.91. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2958, 2928, 2871, 2861, 1459, 1383, 1220, 1180, 1038, 908, 824, 733, 649. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.84-0.94$ (м, 5H, B-CH₂, CH₃), 1.25-1.36 (м, 4H, 2CH₂), 1.37-1.48 (м, 2H, CH₂), 2.38 (уш.с, 6H, Me₂S). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, м.д., 100.62 МГц): $\delta = 13.97, 19.58$ (уш., Me₂S), 22.44, 24.90, 26.06 (уш., B-CH₂), 34.61. Спектр ЯМР ^{11}B ($CDCl_3$, м.д., 128.33 МГц): $\delta = 11.66$.

***n*-Гексилдихлорборан-диметилсульфидный комплекс**



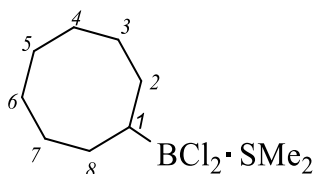
Выход: 71% (1.63 г, 7.1 ммоль).

Бесцветная дымящаяся на воздухе жидкость, т.кип. 169 °С. Найдено, (%): С 41.75; Н 8.50.

$C_8H_{19}BCl_2S$. Вычислено, (%): С 41.92; Н 8.30.

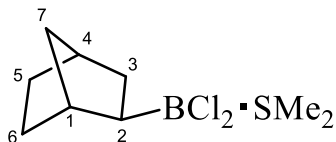
Ик спектр, ν , cm^{-1} : 2960, 2935, 2927, 2870, 2861, 1455, 1458, 1380, 1210, 1221, 1185, 1050, 900, 833, 820, 730, 699. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.86-0.94$ (м, 5H, B-CH₂, CH₃), 1.25-1.38 (м, 6H, 3CH₂), 1.40-1.48 (м, 2H, CH₂), 2.38 (уш.с, 6H, Me₂S). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, м.д., 100.62 МГц): $\delta = 14.12, 19.48$ (уш., Me₂S), 22.62, 25.29, 25.77 (уш., B-CH₂), 31.76, 32.17. Спектр ЯМР ^{11}B ($CDCl_3$, м.д., 128.33 МГц): $\delta = 10.87$.

Циклооктилдихлорборан-диметилсульфидный комплекс



Выход: 67% (1.71 г, 6.7 ммоль). Бесцветная дымящаяся на воздухе жидкость, т.кип. 90 °С (10 мм рт. ст.). Найдено, (%): С 47.12; Н 8.28. $C_{10}H_{21}BCl_2S$. Вычислено, (%): С 47.05; Н 8.23. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2870, 2848, 2350, 2218, 2111, 1461, 1401, 1355, 1248, 1211, 1209, 1180, 1135, 1039, 960, 850, 801, 730, 621. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.90-1.02$ (м, 1H, B-CH), 1.41-1.67 (м, 10H, $2CH^A$, $4CH_2$), 1.67-1.84 (м, 4H, $2CH^B$, CH_2), 2.40 (уш.с, 6H, Me_2S). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, м.д., 100.62 МГц): $\delta = 19.66$ (уш., Me_2S), 26.47, 27.23, 27.35, 29.50, 30.03 (уш., B-CH). Спектр ЯМР ^{11}B ($CDCl_3$, м.д., 128.33 МГц): $\delta = 13.30$.

экзо-2-Норборнилдихлорборан -диметилсульфидный комплекс

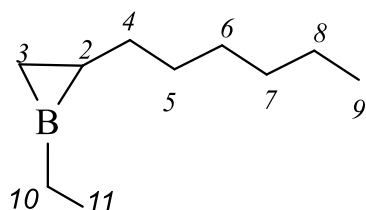


Выход: 55% (1.31 г, 5.5 ммоль). Бледно-желтая дымящаяся жидкость, т.кип. 112 °С (40 мм рт. ст.). Найдено, (%): С 44.98; Н 7.19. $C_9H_{17}BCl_2S$. Вычислено, (%): С 45.18; Н 7.11 ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2951, 2869, 2359, 2253, 1454, 1372, 1265, 1219, 1199, 1149, 1108, 1033, 950, 908, 834, 735, 650, 546. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.86$ (т, 1H, B- C^2H , $J = 8.2$ Гц), 1.06 (д, 1H, C^7H^A , $^2J = 9.5$ Гц), 1.16-1.19 (м, 2H, C^5H^A , C^6H^A), 1.29-1.36 (м, 1H, C^3H^A), 1.46-1.57 (м, 3H, C^3H^B , C^5H^B , C^6H^B), 1.70 (дт, 1H, C^7H^B , $^4J = 1.9$ Гц), 2.25 (уш.с, 1H, C^4H), 2.26 (уш.с, 1H, C^1H), 2.36 (уш.с, 6H, Me_2S). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, м.д., 100.62 МГц): $\delta = 20.25$ (уш., Me_2S), 28.68 (C^5), 33.67 (C^6), 34.38 (C^3), 36.42 (уш., B- C^2H), 36.73 (C^4), 36.89 (C^7), 39.36 (C^1). Спектр ЯМР ^{11}B ($CDCl_3$, м.д., 128.33 МГц): $\delta = 12.15$.

3.11 Синтез 1-этил-2-алкилбориранов

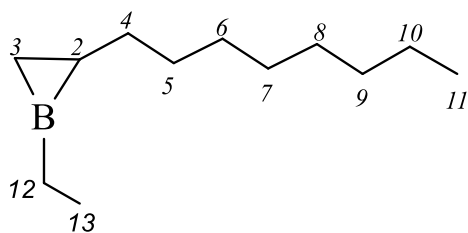
Стеклянный реактор (50 мл) в атмосфере сухого аргона при 0°C, загружали при перемешивании ТГФ 30 мл, Cr_2TiCl_2 2 ммоль, (0.498 г), магния (порошок) 20 ммоль (0.486 г), соответствующий α -олефин 10 ммоль и EtBCl_2 12 ммоль. EtBCl_2 синтезировали в соответствии со способами, описанными в [125–127]. Температуру повышали до 55–60 °C и смесь перемешивали 5 ч. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры (~ 20–22 °C) и перемешивали еще 16 ч. Затем реакционную смесь центрифугировали, растворитель выпаривали и остаток перегоняли при пониженном давлении в потоке аргона.

1-Этил-2-гексилбориран (30а)



Выход: 82% (1.25 г, 8.2 ммоль). Светло-желтая жидкость, т.кип. 72 °C (10 мм рт. ст.). Найдено, (%): С 78.99; Н 13.64. $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{B}$. Вычислено, (%): С 78.91; Н 13.81. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2960, 2901, 2855, 1490, 1410, 1350, 1211, 1101, 1050, 980, 905, 890, 765, 725, 693. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.85\text{--}0.98$ (м, 6H, CH_3 , $\text{B-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.22–1.52 (м., 8H, 4CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д., 100.62 МГц): $\delta = 7.92$ ($\text{B-CH}_2\text{-CH}_3$), 14.06, 22.63, 29.25, 29.34, 31.80. Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д., 128.33 МГц): $\delta = 31.34$. [В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сигналы протонов и углеродных атомов, связанных с атомом бора ($\text{B-C}^2\text{H-}$, $\text{B-C}^3\text{H}_2\text{-}$, $\text{B-C}^{10}\text{H}_2$), а также сигналы C^4H_2 не проявляются].

1-Этил-2-октилбориран (30b)



Выход: 80% (1.44 г, 8.0 ммоль).

Светло-желтая жидкость, т.кип. 86 °С (10 мм рт. ст.). Найдено, (%): С 79.77; Н 13.82.

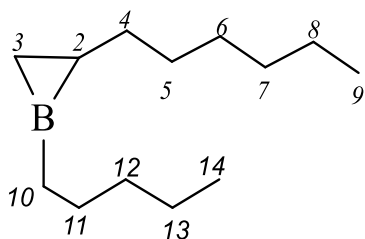
$C_{12}H_{25}B$. Вычислено, (%): С 79.94; Н 13.88.

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2955, 2854, 1481, 1460,

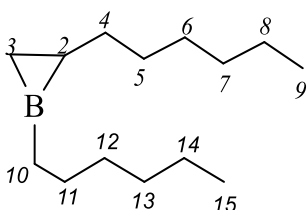
1415, 1333, 1219, 1119, 1076, 1051, 968, 910, 895, 793, 762, 722, 665. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, м.д., 400.13 МГц): δ = 0.87–0.95 (м, 6H, CH_3 , B– CH_2 – $\underline{CH_3}$), 1.20–1.46 (м, 12H, 6 CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, м.д., 100.62 МГц): δ = 7.83 (B– CH_2 – $\underline{CH_3}$), 14.06, 22.69, [(29.38, 29.62, 29.67) 4C], 31.94. Спектр ЯМР ^{11}B ($CDCl_3$, м.д., 128.33 МГц): δ = 31.36. [В спектрах ЯМР 1H и ^{13}C сигналы протонов и углеродных атомов, связанных с атомом бора (B– C^2H –, B– C^3H_2 –, B– $C^{12}H_2$), а также сигналы C^4H_2 не проявляются].

3.12 Синтез 1,2-диалкилбориранов

В стеклянный реактор (50 мл) в атмосфере сухого аргона при 0° С загружали при перемешивании ТГФ 30 мл, Sr_2TiCl_2 2 ммоль (0.498 г), Mg (порошок) 20 ммоль (0.486 г), соответствующий α -олефин 10 ммоль и $RBCl_2 \cdot SMe_2$ 12 ммоль. Температуру повышали до 55–60°С и смесь перемешивали 5 ч. Затем реакцию смесь охлаждали до комнатной температуры (~ 20–22 ° С) и перемешивали еще 16 ч. Затем реакцию смесь центрифугировали, растворитель выпаривали и остаток перегоняли при пониженном давлении в токе аргона. В реакциях использовали дихлориды бора в виде комплексов с SMe_2 [125], поскольку они более устойчивы по сравнению с $RBCl_2$. Выделенные вакуумной перегонкой борираны не содержали SMe_2 в своей структуре.

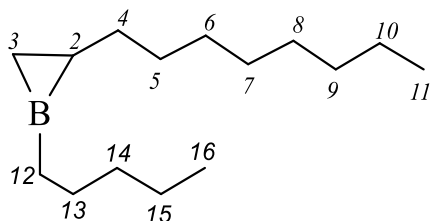
1-Пентил-2-гексилбориран (30c)

Выход: 77% (1.50 г, 7.7 ммоль). Светло-желтая жидкость, т.кип. 107 °С (10 мм рт. ст.). Найдено, (%): С 80.20; Н 13.93. $C_{13}H_{27}B$. Вычислено, (%): С 80.35; Н 13.91. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2940, 2920, 2833, 2801, 1501, 1490, 1315, 1310, 1056, 1015, 1009, 932, 850, 724, 650. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.90$ (т, 6H, $2CH_3$, $J = 6.4$ Гц), 1.10–1.50 (м, 12H, $6CH_2$), 1.50–1.70 (м, 2H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, м.д., 100.62 МГц): $\delta = 14.29$ (2C), 22.68, 22.87, [(29.50, 29.59) 3C], 32.05, 32.14. Спектр ЯМР ^{11}B ($CDCl_3$, м.д., 128.33 МГц): $\delta = 31.70$. [В спектрах ЯМР 1H и ^{13}C сигналы протонов и углеродных атомов, связанных с атомом бора ($B-C^2H-$, $B-C^3H_2-$, $B-C^{10}H_2$), а также сигналы C^4H_2 не проявляются].

1,2-Дигексилбориран (30d)

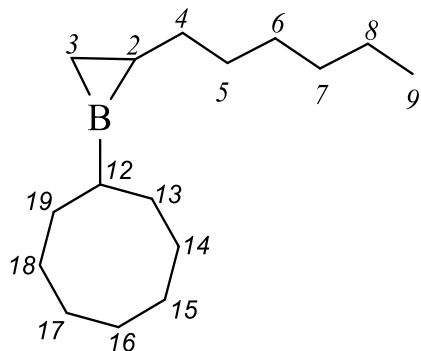
Выход: 67% (1.40 г, 6.7 ммоль). Светло-желтая жидкость, т.кип. 80 °С (2 мм рт. ст.). Найдено, (%): С 80.90; Н 13.99. $C_{14}H_{29}B$. Вычислено, (%): С 80.70; Н 13.93. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2955, 2924, 2855, 1458, 1415, 1332, 1077, 1055, 1029, 909, 892, 800, 723, 665. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.84$ – 0.90 (м, 6H, $2CH_3$), 1.27–1.42 (м, 14H, $7CH_2$), 1.50–1.65 (м, 2H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, м.д., 100.62 МГц): $\delta = 14.02$, 14.08, 22.64 (2C), [(29.27, 29.38) 3C], 31.62, 31.83, 31.94. Спектр ЯМР ^{11}B ($CDCl_3$, м.д., 128.33 МГц): $\delta = 31.25$. [В спектрах ЯМР 1H и ^{13}C сигналы протонов и углеродных атомов, связанных с атомом бора ($B-C^2H-$, $B-C^3H_2-$, $B-C^{10}H_2$), а также сигналы C^4H_2 не проявляются].

1-Пентил-2-октилбориран (30e)



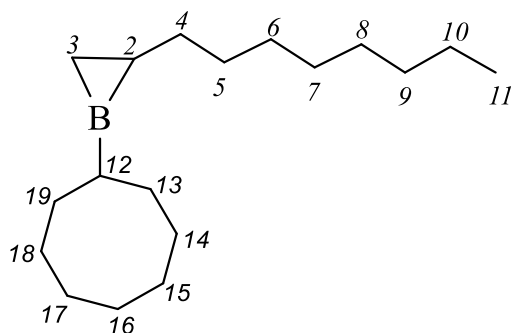
Выход: 74% (1.64 г, 7.4 ммоль). Светло-желтая жидкость, т.кип. 85 °С (2 мм рт. ст.). Найдено, (%): С 80.96; Н 13.96. $C_{15}H_{31}B$. Вычислено, (%): С 81.00; Н 13.95. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2947, 2935, 2923, 2855, 1460, 1458, 1450, 1330, 1081, 1054, 1033, 1032, 990, 908, 892, 810, 727, 631. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.85-0.95$ (м, 6H, $2CH_3$), 1.23–1.60 (м, 18H, $9CH_2$). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, м.д., 100.62 МГц): $\delta = 14.09$ (2C), 22.46, 22.67, [(29.29, 29.35, 29.61, 29.65) 5C], 31.90 (2C). Спектр ЯМР ^{11}B ($CDCl_3$, м.д., 128.33 МГц): $\delta = 30.66$. [В спектрах ЯМР 1H и ^{13}C сигналы протонов и углеродных атомов, связанных с атомом бора ($B-C^2H-$, $B-C^3H_2-$, $B-C^{12}H_2$), а также сигналы C^4H_2 не проявляются].

1-Циклооктил-2-гексилбориран (35a)



Выход: 70% (1.64 г, 7.0 ммоль). Светло-желтая жидкость, т.кип. 110 °С (1 мм рт. ст.). Найдено, (%): С 81.99; Н 13.21. $C_{16}H_{31}B$. Вычислено, (%): С 81.97; Н 13.23. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.90$ (т, 3H, CH_3 , $J = 6.2$ Гц), 1.20–1.80 [м, 22H, $4CH_2$ (алкил), $7CH_2$ (циклооктил)]. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, м.д., 100.62 МГц): $\delta = 14.11$, 22.68, 25.54 (циклооктил), 26.65 (циклооктил), 26.83 (циклооктил), 29.37, 29.70, 30.78 (циклооктил), 31.92. Спектр ЯМР ^{11}B ($CDCl_3$, м.д., 128.33 МГц): $\delta = 32.01$. [В спектрах ЯМР 1H и ^{13}C сигналы протонов и углеродных атомов, связанных с атомом бора ($B-C^2H-$, $B-C^3H_2-$, $B-C^{12}H$), а также сигналы C^4H_2 не проявляются].

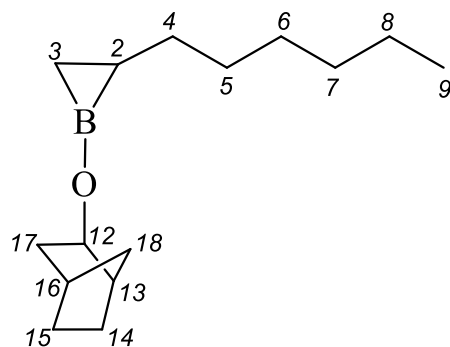
1-Циклооктил-2-октилбориран (35b)



Выход: 68% (1.78 г, 6.8 ммоль).

Светло-желтая жидкость, т.кип. 120 °С (1 мм рт. ст.). Найдено, (%): С 82.29; Н 13.33. С₁₈Н₃₅В. Вычислено, (%): С 82.35; Н 13.34. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, м.д., 400.13 МГц): δ = 0.89 (т, 3Н, СН₃, J = 6.4 Гц), 1.22–1.89 [м, 26Н, 6СН₂ (алкил), 7СН₂ (циклооктил)]. Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, м.д., 100.62 МГц): δ = 14.09, 22.65, 25.40 (циклооктил), 26.71 (циклооктил), 26.91 (циклооктил), [29.25, 29.37, 29.70 (4С)], 31.05 (циклооктил), 31.86. Спектр ЯМР ¹¹В (CDCl₃, м.д., 128.33 МГц): δ = 32.38. [В спектрах ЯМР ¹Н и ¹³С сигналы протонов и углеродных атомов, связанных с атомом бора (В–С²Н–, В–С³Н₂–, В–С¹²Н), а также сигналы С⁴Н₂ не проявляются].

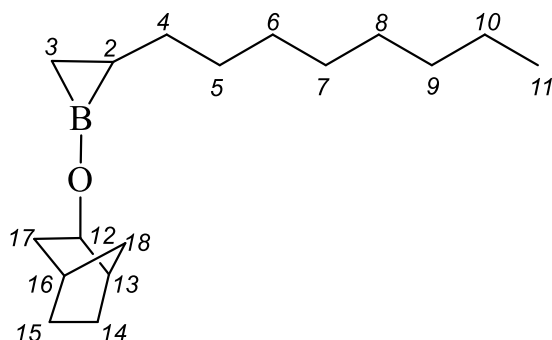
1-(Бицикло[2.2.1]гепт-2-илокси)-2-гексилбориран (39a)



Выход: 75% (1.76 г, 7.5 ммоль). Желтая

маслянистая жидкость, т.кип. 103 °С (1 мм рт. ст.). Найдено, (%): С 82.49; Н 12.23. С₁₅Н₂₇В. Вычислено, (%): С 82.50; Н 12.37. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, м.д., 400.13 МГц): δ = 0.90 (т, 3Н, СН₃, J = 6.2 Гц), 1.00–1.19 (м, 3Н, 3СН), 1.20–1.75 (м, 15Н, 3СН, 6СН₂), 2.15 (м, 1Н, СН), 2.23 (м, 1Н, СН), 4.02 (м, 1Н, О–СН). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, м.д., 100.62 МГц): δ = 14.08 (алкил), 22.65 (алкил), 24.36, 28.35, 29.28 (алкил), 29.36 (алкил), 31.83 (алкил), 31.90 (алкил), 34.82, 35.38, 42.13, 43.64, 75.25. Спектр ЯМР ¹¹В (CDCl₃, м.д., 128.33 МГц): δ = 30.92. [В спектрах ЯМР ¹Н и ¹³С сигналы протонов и углеродных атомов, связанных с атомом бора (В–С²Н–, В–С³Н₂–) не проявляются].

1-(Бицикло[2.2.1]гепт-2-илокси)-2-октилбориран (39b)



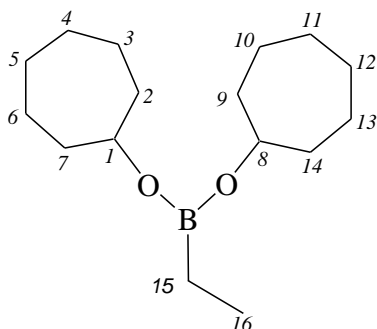
Выход: 72% (1.89 г, 7.2 ммоль).

Желтая маслянистая жидкость, т.кип. 120 °С (1 мм рт. ст.). Найдено, (%): С 82.81; Н 12.53. $C_{17}H_{31}B$. Вычислено, (%): С 82.85; Н 12.59. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.80$ – 0.95 (м, 3Н, CH_3), 1.00 – 1.80 (м, 24Н, 2СН, 11 CH_2), 4.02 (м, 1Н, 2СН–О). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, м.д., 100.62 МГц): $\delta = 14.08$ (алкил), 22.65 (алкил), 24.27 , 28.40 , [29.21 , 29.62 (4С, алкил)], 31.83 (алкил), 32.60 (алкил), 34.80 , 35.37 , 42.20 , 43.74 , 74.95 . Спектр ЯМР ^{11}B ($CDCl_3$, м.д., 128.33 МГц): $\delta = 30.91$. [В спектрах ЯМР 1H и ^{13}C сигналы протонов и углеродных атомов, связанных с атомом бора ($B-C^2H-$, $B-C^3H_2-$) не проявляются].

3.13 Синтез дициклоалкилборанатов

В стеклянный реактор (50 мл) в атмосфере сухого аргона при 0 °С загружали при перемешивании 30 мл ТГФ, 2 ммоль (0.498 г) Sr_2TiCl_2 , 20 ммоль (0.486 г) Mg (порошок), 10 ммоль циклического олефина (циклогептен, *цис*-циклооктен, норборнен, *цис/транс*-циклододецен) и 12 ммоль $EtBCl_2$ (или *n*- $PentBCl_2$). $EtBCl_2$ синтезировали в соответствии с методиками [125–127]. *n*- $PentBCl_2$ синтезировали в соответствии со способом [120]. Температуру повышали до 50 °С и смесь перемешивали 5 ч. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и перемешивали еще 16 ч. К реакционной смеси добавляли воду (2 мл) и смесь перемешивали в течение 3 ч. Органический слой отделяли, водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром (2×10 мл), экстракты объединяли с органической фазой. Растворитель выпаривали и остаток перегоняли при пониженном давлении.

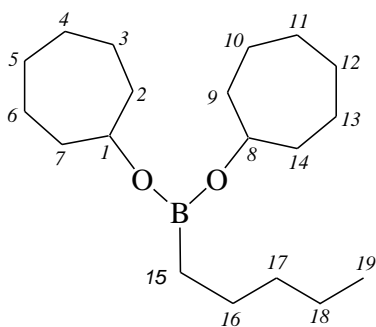
Дициклогептилэтилборонат (41a)



Выход: 94% (1.25 г, 4.7 ммоль). Желтая маслянистая жидкость, т.кип. 150 °С (5 мм рт. ст.). Найдено, (%): С 72.55; Н 10.91. $C_{16}H_{29}BO_2$. Вычислено, (%): С 72.73; Н 10.98. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2927, 2858, 2687, 1655, 1608, 1461, 1336, 1221, 1172, 1108, 1025, 913, 834, 821, 762. Спектр

ЯМР 1H ($CDCl_3$, м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.72$ (квинтет, 2H, $B-CH_2-CH_3$, $J = 7.9$ Гц), 0.93 (т, 3H, $B-CH_2-CH_3$, $J = 7.6$ Гц), 1.35–1.45 (м, 4H, циклогептил), 1.52–1.73 (м, 16H, циклогептил), 1.75–1.85 (м, 4H, циклогептил), 4.22–4.28 (м, 2H, 2CH–O). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, м.д., 100.62 МГц): $\delta = 5.77$ (уш., $B-CH_2-CH_3$), 8.27 ($B-CH_2-CH_3$), 22.83, 28.18, 36.67, 72.67. Спектр ЯМР ^{11}B ($CDCl_3$, м.д., 128.33 МГц): $\delta = 30.65$.

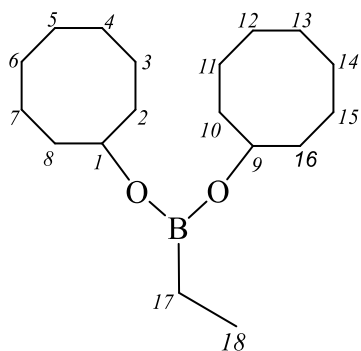
Дициклогептилпентилборонат (41b)



Выход: 90% (1.39 г, 4.5 ммоль). Желтая маслянистая жидкость, т.кип. 152 °С (1 мм рт. ст.). Найдено, (%): С 74.59; Н 11.23. $C_{19}H_{35}BO_2$. Вычислено, (%): С 74.51; Н 11.44. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2911, 2830, 2718, 1428, 1380, 1300, 1210, 1195, 1170, 1107, 1005, 955, 830, 797, 720, 685.

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.71$ (т, 2H, $B-CH_2$, $J = 7.8$ Гц), 0.90 (т, 3H, CH_3 , $J = 6.9$ Гц), 1.23–1.42 (м, 6H, 3 CH_2 , алкил), 1.42–1.52 (м, 4H, 4CH, циклогептил), 1.55–1.84 (м, 20H, 12CH, 4 CH_2 , циклогептил), 4.20–4.30 (м, 2H, 2CH–O). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, м.д., 100.62 МГц): $\delta = 13.90$ (уш., $B-CH_2$, алкил), 14.18 (алкил), 22.64 (алкил), 23.05 (циклогептил), 24.20 (алкил), 28.27 (циклогептил), 34.97 (алкил), 36.73 (циклогептил), 72.65 (O–CH). Спектр ЯМР ^{11}B ($CDCl_3$, м.д., 128.33 МГц): $\delta = 31.99$.

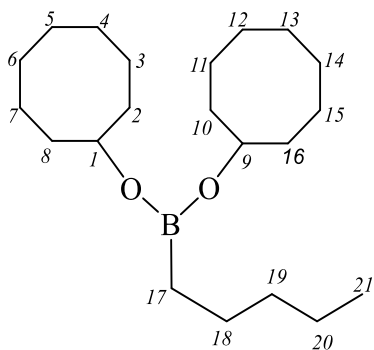
Дициклооктилэтилборонат (43a)



Выход: 96% (1.41 г, 4.8 ммоль). Желтая маслянистая жидкость, т.кип. 160 °С (5 мм рт. ст.). Найдено, (%): С 73.55; Н 11.91. $C_{18}H_{35}BO_2$. Вычислено, (%): С 73.40; Н 11.89. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2923, 2854, 2695, 1712, 1466, 1447, 1390, 1342, 1311, 1263, 1216, 1181, 1117, 1053, 991, 908, 845, 805, 762,

736, 706, 677, 648. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, м.д., 400.13 МГц): δ = 0.72 (квинтет, 2Н, $B-CH_2-CH_3$, J = 7.6 Гц), 0.93 (т, 3Н, $B-CH_2-CH_3$, J = 7.8 Гц), 1.45–1.60 (м, 16Н, циклооктил), 1.60–1.80 (м, 12Н, циклооктил), 4.22–4.27 (м, 2Н, 2СН–О). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, м.д., 100.62 МГц): δ = 5.92 (уш., $B-CH_2-CH_3$), 8.27 ($B-CH_2-CH_3$), 22.81, 25.38, 27.41, 34.15, 72.23. Спектр ЯМР ^{11}B ($CDCl_3$, м.д., 128.33 МГц): δ = 30.76.

Дициклооктилпентилборонат (43b)

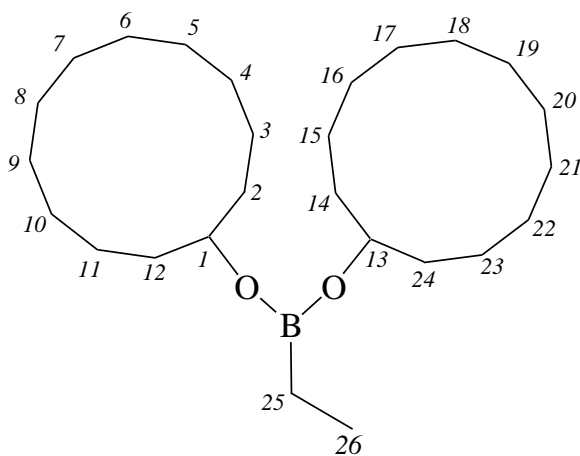


Выход: 92% (1.55 г, 4.6 ммоль). Желтая маслянистая жидкость, т.кип. 171 °С (1 мм рт. ст.). Найдено, (%): С 74.75; Н 11.98. $C_{21}H_{41}BO_2$. Вычислено, (%): С 74.92; Н 12.19. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2902, 2838, 2704, 1455, 1400, 1385, 1312, 1260, 1205, 1171, 1125, 998, 975, 831, 800, 766, 727, 680, 650. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, м.д., 400.13

МГц): δ = 0.70 (т, 2Н, $B-CH_2$, J = 7.8 Гц), 0.89 (т, 3Н, CH_3 , J = 6.8 Гц), 1.24–1.42 (м, 6Н, 3 CH_2 , алкил), 1.42–1.62 (м, 16Н, 4СН, 6 CH_2 , циклооктил), 1.65–1.78 (м, 12Н, 4СН, 4 CH_2 , циклооктил), 4.17–4.32 (м, 2Н, 2СН–О). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, м.д., 100.62 МГц): δ = 13.50 (уш., $B-CH_2$, алкил), 14.09 (алкил), 22.58 (алкил), 22.80 (циклооктил), 24.16 (алкил), 25.39 (циклооктил),

27.43 (циклооктил), 34.13 (циклооктил), 34.90 (алкил), 72.23 (O–CH). Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д., 128.33 МГц): $\delta = 31.36$.

Дициклододецилпентилборанат (45а)



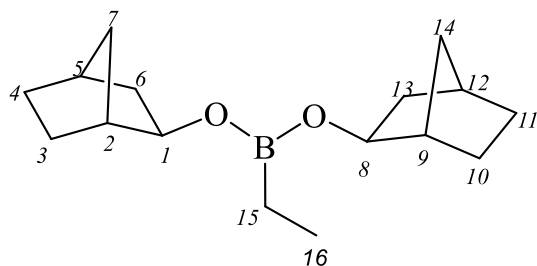
Выход: 52% (1.06 г, 2.6 ммоль).

Желтая маслянистая жидкость, т.кип. 178 °С (0.1 мм рт. ст.). Найдено, (%): С 76.91; Н 12.48. $\text{C}_{26}\text{H}_{51}\text{BO}_2$. Вычислено, (%): С 76.85; Н 12.56. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2927, 2863, 1694, 1577, 1543, 1482, 1415, 1333, 1222, 1076, 1049, 906, 797, 763, 717, 600.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д., 400.13

МГц): $\delta = 0.75$ (квинтет, 2Н, $\text{B}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $J = 6.7$ Гц), 0.92 (т, 3Н, $\text{B}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $J = 8.0$ Гц), 1.25–1.50 (м, 28Н, циклододецил), 1.51–1.75 (м, 16Н, циклододецил), 3.97–4.08 (м, 2Н, 2СН–О). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д., 100.62 МГц): $\delta = 5.34$ (уш., $\text{B}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 7.90 ($\text{B}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 20.91, 23.22, 23.40, 23.76, 24.16, 32.38, 69.38. Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д., 128.33 МГц): $\delta = 30.64$.

Дибцикло[2.2.1]гепт-2-илэтилбораната (49а)



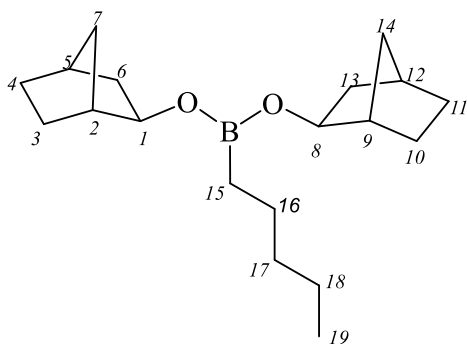
Выход: 90% (1.18 г, 4.5 ммоль).

Желтая маслянистая жидкость, температура кипения 140 °С (5 мм. рт. ст.). Найдено, (%): С 73.15; Н 10.51. $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{BO}_2$. Вычислено, (%): С 73.23; Н 10.30. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2916, 2900,

2859, 2831, 2189, 1470, 1430, 1388, 1335, 1263, 1233, 1201, 1150, 1113, 1063,

980, 855, 790, 760, 726, 695, 670. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.73$ (квинтет, 2H, $\text{B}-\text{CH}_2$, $J = 8.1$ Гц), 0.87–0.95 (м, 3H, $\text{B}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.00–1.12 (м, 4H, 4CH), 1.25–1.52 (м, 8H, 4CH, 2 CH_2), 1.57–1.67 (м, 4H, 4CH), 2.12 (уш.с, 2H, 2CH), 2.23 (уш.с, 2H, 2CH), 3.85–4.15 (м, 2H, 2CH–O). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д., 100.62 МГц): $\delta = 5.43$ (уш., $\text{B}-\text{CH}_2$), 7.94 (8.00) ($\text{B}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 24.33, 28.41, 34.78, 35.38, 42.23 (42.30), 43.70 (43.75), 75.25. Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д., 128.33 МГц): $\delta = 30.94$.

Дибицикло[2.2.1]гепт-2-илпентилборанат (49b)



Выход: 86% (1.31 г, 4.3 ммоль). Желтая маслянистая жидкость, т.кип. 145 °С (1 мм рт. ст.). Найдено, (%): С 74.65; Н 10.91. $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{BO}_2$. Вычислено, (%): С 74.93; Н 10.84. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2910, 2850, 2828, 2190, 1450, 1425, 1398, 1359, 1300, 1269, 1235, 1160, 1107, 1065, 970, 875, 795, 750,

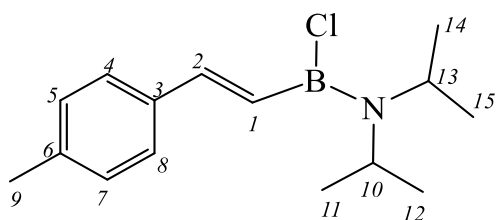
699, 660, 637. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.65$ –1.00 (м, 5H, $\text{B}-\text{CH}_2$, CH_3), 1.04–1.21 (м, 22H, 5 CH_2 , 12CH), 2.05–2.25 (м, 4H, 4CH), 3.70–3.85 (м, 2H, 2CH–O). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д., 100.62 МГц): $\delta = 14.03$ (алкил), 15.89 (уш., $\text{B}-\text{CH}_2$, алкил), 22.42 (22.52) (алкил), 23.72 (23.83) (алкил), 24.28, 28.36, 34.78, 34.83 (алкил), 35.35, 42.25 (42.32), 43.73 (43.77), 75.24 (75.30). Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д., 128.33 МГц): $\delta = 30.96$.

3.14 Синтез *транс*-1-алкенил(хлордиизопропиламино)боран

В стеклянный реактор (50 мл) в атмосфере сухого аргона при 0 °С загружали при перемешивании ТГФ 30 мл, 2 ммоль (0.498 г) Cr_2TiCl_2 , 20 ммоль (0.486 г) Mg (порошок), 10 ммоль соответствующего олефина и 12 ммоль (1.819 г) $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$. Температуру повышали до комнатной температуры (~ 20–22 °С) и смесь перемешивали в течение 8 ч. Затем

реакционную смесь центрифугировали, растворитель выпаривали и остаток перегоняли при пониженном давлении в токе аргона.

***N*-{Хлор[(*E*)-2-(4-метилфенил)винилборил]-*N*-изопропилпропан-2-амин (60a)}**



Выход: 95% (2.50 г, 9.5 ммоль).

Бесцветная маслянистая жидкость, т.кип.

125 °С (1 мм рт. Ст.). ИК спектр, ν , см^{-1} :

2972, 2927, 2869, 2479, 2452, 1621, 1568,

1510, 1474, 1449, 1367, 1263, 1204, 1134,

1084, 1042, 989, 878, 840, 803, 561. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д., 400.13 МГц):

δ = 1.22 (д, 6H, *i*-Pr, J = 6.8 Гц), 1.25 (д, 6H, *i*-Pr, J = 6.4 Гц), 2.38 (с, 3H, Ar-

CH_3), 3.40 (гепт, 1H, N-CH, J = 6.7 Гц), 4.16 (гепт, 1H, N-CH, J = 6.7 Гц), 6.79

(дд, 1H, B-CH=, $^2J_{\text{BH}} = 6.6$, $^3J = 17.4$ Гц), 7.12–7.20 (м, 3H, B-CH=CH, 2CH_{Ar}),

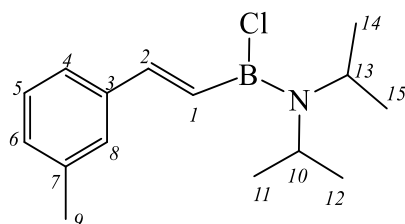
7.40–7.47 (м, 2H, 2CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д., 100.62 МГц): δ = 21.3

(CH₃-Ar), 22.8 (*i*-Pr), 26.4 (*i*-Pr), 46.3 (N-CH), 49.2 (N-CH), 126.9, 127.5 (B-

CH=), 129.2, 136.1, 138.0, 150.6 (B-CH=CH). Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д.,

128.33 МГц): δ = 37.0.

***N*-{хлор[(*E*)-2-(3-метилфенил)винил]борил}-*N*-изопропилпропан-2-амин (60b)}**



Выход: 95% (2.5 г, 9.5 ммоль). Бесцветная

маслянистая жидкость, т.кип. 120 °С (1 мм рт.

ст.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2970, 2935, 2899, 2450,

1633, 1578, 1537, 1481, 1450, 1370, 1261, 1258,

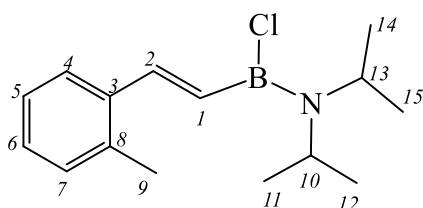
1199, 1125, 1055, 1032, 980, 871, 850, 651.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д., 400.13 МГц): δ = 1.10–1.30 (м, 12H, 2 *i*-Pr), 2.40

(с, 3H, CH₃-Ar), 3.42 (гепт, 1H, N-CH, J = 6.7 Гц), 4.18 (гепт, 1H, N-CH, J =

6.7 Гц), 6.84 (дд, 1H, В–СН=, $^2J_{\text{ВН}} = 5.0$ $^3J = 18.4$ Гц), 7.10–7.50 (м, 5H, В–СН=СН, 4СН_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃, м.д., 100.62 МГц): $\delta = 21.3$ (СН₃–Ar), 22.7 (*i*-Pr), 26.3 (*i*-Pr), 46.3 (N–СН), 49.2 (N–СН), 124.1, 127.4, 128.3, 128.7 (В–СН=), 128.8, 137.9, 138.7, 150.7 (В–СН=СН). Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl₃, м.д., 128.33 МГц): $\delta = 36.7$.

***N*-{Хлор[(Е)-2-(2-метилфенил)винил]борил}-*N*-изопропилпропан-2-амин (60с)**

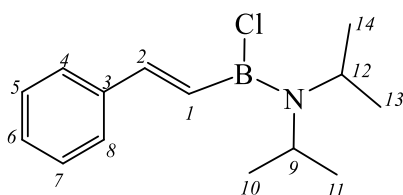


Выход: 93% (2.45 г, 9.3 ммоль).

Бесцветная маслянистая жидкость, т.кип. 116 °С (1 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2991, 2988, 2871, 2850, 2455, 2430, 1648, 1591, 1527, 1495, 1477, 1451, 1380, 1258, 1230, 1115, 1039, 988,

890, 820, 755, 650. . Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃, м.д., 400.13 МГц): $\delta = 1.20$ (д, 6H, *i*-Pr, $J = 6.7$ Гц), 1.24 (д, 6H, *i*-Pr, $J = 6.6$ Гц), 2.35 (с, 3H, СН₃–Ar), 3.42 (гепт, 1H, N–С¹⁰H, $J = 6.8$ Гц), 4.25 (гепт, 1H, N–С¹³H, $J = 6.8$ Гц), 6.82 (дд, 1H, В–СН=, $^2J_{\text{ВН}} = 6.0$, $^3J = 17.4$ Гц), 7.13–7.28 (м, 3H, С²H, 2СН_{Ar}), 7.45–7.55 (м, 2H, 2СН_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃, м.д., 100.62 МГц): $\delta = 19.9$ (СН₃–Ar), 22.5 (*i*-Pr), 26.9 (*i*-Pr), 46.5 (N–СН), 49.6 (N–СН), 125.3, 126.6, 127.9, 128.8 (В–СН=), 129.7, 136.7, 138.2, 151.5 (В–СН=СН). Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl₃, м.д., 128.33 МГц): $\delta = 37.0$.

***N*-{Хлор[(Е)-2-фенилвинил]борил}-*N*-изопропилпропан-2-амин (60d)**



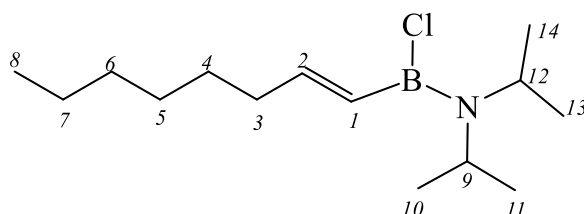
Выход: 69% (1.72 г, 6.9 ммоль).

Бесцветная маслянистая жидкость, т.кип. 113 °С (1 мм рт ст). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2925, 2854, 2219, 1619, 1582, 1438, 1381, 1267, 1216, 1147, 1069, 1031, 993, 910, 807, 732, 645, 613. Спектр

ЯМР ^1H (CDCl₃, м.д., 400.13 МГц): $\delta = 1.23$ (д, 6H, *i*-Pr, $J = 6.8$ Гц), 1.26 (д,

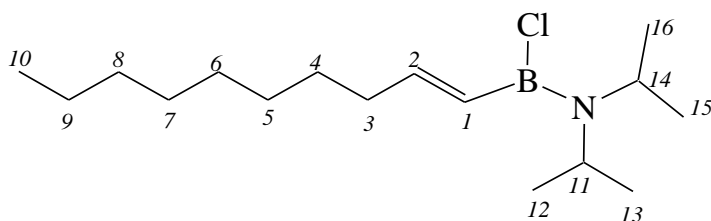
6H, *i*-Pr, $J = 6.8$ Гц), 3.41 (гепт, 1H, N–CH, $J = 6.8$ Гц), 4.16 (гепт, 1H, N–CH, $J = 6.8$ Гц), 6.85 (дд, 1H, B–CH=, $^2J_{BH} = 6.4$, $^3J = 17.6$ Гц), 7.15–7.45 (м, 4H, B–CH=CH, 3CH_{Ar}), 7.50–7.60 (м, 2H, 2CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, м.д., 100.62 МГц): $\delta = 22.8$ (*i*-Pr), 26.3 (*i*-Pr), 46.4 (N–CH), 49.2 (N–CH), 126.9, 128.1, 128.5, 128.7 (B–CH=), 136.8, 150.5 (B–CH=CH). Спектр ЯМР ¹¹B (CDCl₃, м.д., 128.33 МГц): $\delta = 36.7$.

***N*-{Хлор[(*IE*)-окт-1-ен-1-ил]борил}-*N*-изопропилпропан-2-амин (61a)**



Выход: 36% (0.97 г, 3.6 ммоль). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.87$ – 0.94 (м, 3H, CH₃), 1.10–1.25 (м, 12H, 2 *i*-Pr), 1.25–1.48 (м, 8H, 4CH₂), 2.19 (квинтет, 2H, B–CH=CH–CH₂, $J = 7.1$ Гц), 3.48 (гепт, 1H, N–CH, $J = 6.7$ Гц), 4.00 (гепт, 1H, N–CH, $J = 6.8$ Гц), 6.03 (дд, 1H, B–CH, $^2J_{BH} = 6.6$, $^3J = 17.2$ Гц), 6.34–6.43 (м, 1H, B–CH=CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, м.д., 100.62 МГц): $\delta = 14.1$, 22.6, 22.7 (*i*-Pr), 26.3 (*i*-Pr), 28.9, 29.0, 31.8, 36.3, 46.0 (N–CH), 48.8 (N–CH), 129.7 (B–CH=), 155.7 (B–CH=CH). Спектр ЯМР ¹¹B (CDCl₃, м.д., 128.33 МГц): $\delta = 37.1$.

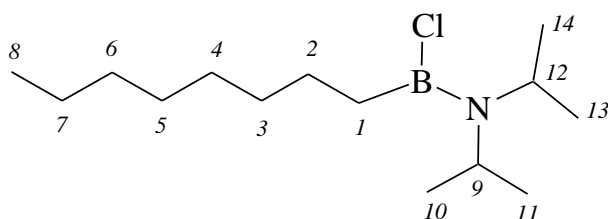
***N*-[Хлор(дец-1-ен-1-ил)борил]-*N*-изопропилпропан-2-амин (61b)**



Выход: 35% (1.05 г, 3.5 ммоль). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.88$ – 0.98 (м, 3H, CH₃), 1.08–1.24 (м, 12H, 2 *i*-Pr),

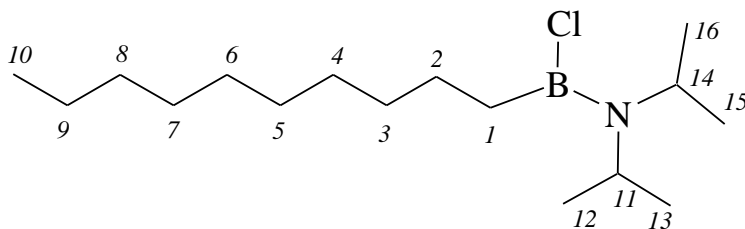
1.24–1.51 (м, 12H, 6CH₂), 2.20 (к, 2H, В–CH=CH–CH₂, $J = 7.0$ Гц), 3.50 (гепт, 1H, N–CH, $J = 6.7$ Гц), 4.02 (гепт, 1H, N–CH, $J = 6.7$ Гц), 6.08 (дд, 1H, В–CH, $^2J_{\text{BH}} = 6.4$, $^3J = 17.4$ Гц), 6.30–6.44 (м, 1H, В–CH=CH). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, м.д., 100.62 МГц): $\delta = 14.1, 22.6, 22.8$ (*i*-Pr), 26.3 (*i*-Pr), 29.0, 29.1, 29.4, 29.9, 31.9, 36.5, 46.1 (N–CH), 48.7 (N–CH), 130.0 (В–CH=), 155.9 (В–CH=CH). Спектр ЯМР ¹¹В (CDCl₃, м.д., 128.33 МГц): $\delta = 36.8$.

***N*-[Хлор(октил)борил]-*N*-изопропилпропан-2-амин (62а)**



Выход: 54% (1.48 г, 5.4 ммоль). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.80$ – 0.86 (м, 2H, В–CH₂), 0.87– 0.94 (м, 3H, CH₃), 1.10– 1.25 (м, 12H, 2 *i*-Pr), 1.25– 1.48 (м, 12H, 6CH₂), 3.28 (гепт, 1H, N–CH, $J = 6.7$ Гц), 3.86 (гепт, 1H, N–CH, $J = 6.8$ Гц). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, м.д., 100.62 МГц): $\delta = 14.1, 18.5$ (В–CH₂), 22.4 (*i*-Pr), 22.8, 26.6 (*i*-Pr), 26.8, 29.4, 29.7, 32.0, 32.7, 45.4 (N–CH), 48.4 (N–CH). Спектр ЯМР ¹¹В (CDCl₃, м.д., 128.33 МГц): $\delta = 42.1$.

***N*-[Хлор(децил)борил]-*N*-изопропилпропан-2-амин (62b)**



Выход: 53% (1.58 г, 5.3 ммоль). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, м.д., 400.13 МГц): $\delta = 0.81$ – 0.85 (м, 2H, В–CH₂), 0.88– 0.98 (м, 3H, CH₃), 1.08– 1.24 (м, 12H, 2 *i*-Pr), 1.24– 1.51 (м, 16H, 8CH₂), 3.30 (гепт, 1H, N–CH, $J = 6.8$ Гц), 3.88 (гепт, 1H, N–CH, $J = 6.8$ Гц). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, м.д., 100.62 МГц): $\delta = 14.1, 19.0$ (В–CH₂), 22.3 (*i*-Pr), 22.5, 26.4 (*i*-Pr), 26.7,

29.2, 29.6, 29.7, 30.1, 32.0, 32.8, 45.5 (N–CH), 48.8 (N-CH). Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д., 128.33 МГц): $\delta = 42.1$.

3.15 Квантовохимические расчеты

Квантовохимические расчеты были проведены с использованием программы PRIRODA-06, разработанной Лайковым [129]. Оптимизация геометрических параметров, анализ колебательных частот, поиск переходных состояний, сканирование вдоль внутренней координаты реакции, расчёт энтропии и термодинамических поправок к полной энергии соединений были проведены на уровне DFT с помощью функционала Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [130] в комбинации с базисным набором 3 ζ [131]. Метод ранее успешно применялся для расчета энергетических параметров с участием Ti-содержащих систем [132]. Термодинамические параметры и свободные энергии активации определяли при 298.15 °К. Квантовохимические данные визуализировали с помощью программы Chemcraft [133].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнена программа фундаментальных исследований по разработке нового однореакторного каталитического метода синтеза трехчленных циклических борорганических соединений – бориранов, основанного на взаимодействии α -олефинов с галогенидами бора BX_3 ($X = F, Cl$) или дихлорборанами $RBCl_2$ ($R =$ алкил, циклоалкил, арил, диалкиламин) под действием каталитической системы Cr_2TiCl_2/Mg . На хемоселективность Ti -катализируемой реакции α -олефинов с дихлорборанами $RBCl_2$ оказывает природа заместителя R . В разработанных для циклоборирования условиях катализируемая Cr_2TiCl_2 реакция α -олефинов с $i-Pr_2NBCl_2$ приводит к продуктам борилирования (или смеси продуктов борилирования и гидроборирования), в то время как алкил(циклоалкил,арил)дихлорбораны $RBCl_2$ ($R = Ar, Alk, cyclo-Alk$) в тех же условиях образуют исключительно борираны.

Раскрыты новые возможности использования доступного катализатора Cr_2TiCl_2 в синтезе практически важных борорганических соединений (бориранов, 1-алкенилборанов, алкилборанов).

ВЫВОДЫ

1. Впервые осуществлено прямое циклоборирование α -олефинов с помощью $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ в присутствии катализатора Cr_2TiCl_2 и Mg (акцептора ионов галогена) с получением ранее неописанных 1-хлор-2-замещенных бориранов в составе комплекса с SMe_2 .
2. Осуществлено катализируемое Cr_2TiCl_2 циклоборирование алифатических α -олефинов с помощью $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ с получением труднодоступных 1-фтор-2-замещенных бориранов в виде комплексов с BF_3 . На основе 1-хлор(фтор)бориранов получены ранее неописанные 1-гидроксидборираны.
3. Предложен механизм катализируемой Cr_2TiCl_2 реакции циклоборирования α -олефинов галогенидами бора, на основе квантовхимического моделирования, ключевой стадии взаимодействия α -олефинов с BCl_3 (а именно, переметаллирование титанацклопропана хлоридом бора), методом теории функционала плотности.
4. Синтезированы новые реагенты для циклоборирования RBCl_2 (EtBCl_2 , PentBCl_2 , HexBCl_2 , $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{BCl}_2$, cyclo-Oct , NorbBCl_2), которые при взаимодействии с α -олефинами под действием катализатора Cr_2TiCl_2 образуют соответствующие 1,2-дизамещенные борираны.
5. Обнаружено влияние структуры олефинов на направление реакции с дихлорборанами RBCl_2 . Циклические олефины в отличие от α -олефинов при взаимодействии с RBCl_2 под действием каталитической системы $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$ образуют продукты гидроборирования, на основе которых получены новые эфиры бороновой кислоты – дициклоалкилалкилборонаты.
6. Показано влияние природы заместителя R в дихлорборанах RBCl_2 на хемоселективность реакции с олефинами, катализируемой Cr_2TiCl_2 . Дихлорбораны RBCl_2 , где $\text{R} = i\text{-Pr}_2\text{N}$, $n\text{-Pr}_2\text{N}$ в условиях реакции

циклоборирования образуют продукты борилирования (*транс*-1-алкенилбораны), а в случаях R = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl – исключительно продукты циклоборирования (борираны).

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

м.д. – миллионная доля

УФ – ультрафиолетовая спектроскопия

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

COSY – correlated spectroscopy (гомоядерная корреляционная спектроскопия)

DEPT – distortionless enhancement by polarization transfer (усиление без искажений за счет переноса поляризации)

HMBC – heteronuclear multiple bond correlation (гетероядерная корреляционная спектроскопия через несколько связей)

HSQC – heteronuclear single quantum coherence (гетероядерная корреляционная спектроскопия)

TMS –триметилсилил

ГЖХ – газожидкостная хроматография

ИК – оптическая спектроскопия в инфракрасной области

МСПВА – *мета*-хлорнадбензойная кислота

9-BBN – 9-борабицикло[3.3.1]нонан

ВНМА – 6-[B(рру)Mes₂]оксигексилметакрилат

Bn – бензил

Cbz – бензилоксикарбонил

COD – 1,5-циклооктадиен

Cy – циклогексил

dba – дибензилиденацетон

DFT – теория функционала плотности

Dipp – 2,6-диизопропилфенил

DMAP – 4-диметиламинопиридин

DMSO – диметилсульфоксид

Dur – 2,3,5,6-тетраметилфенил

EDCI – 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимид

*I*Me – 1,3-диметилимидазолинилиден-2
MCPBA – *meta*-хлорнадбензойная кислота
Mes – мезитил (2,4,6-триметилфенил)
Naph – нафтил
NHC – N-гетероциклический карбен
npy – 2-(нафталин-1-ил)пиридин
PMDETA – *N,N,N',N'',N'''*-пентаметилдиэтиленстриамин
ppr – 2-фенилпиридил
Py – пиридин
rt – комнатная температура
TBAF – фторид тетрабутиламмония
TIPS – триизопропилсилил
Tipp – 2,4,6-триизопропилфенил
TMEDA – тетраметилэтилендиамин
TS – переходное состояние
THF – тетрагидрофуран

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Timms P. L. Chemistry of boron and silicon subhalides / P. L. Timms. – DOI 10.1021/ar50064a002. // Acc. Chem. Res. – 1973. – V. 6. – Is. 4. – P. 118–123.
2. Klusik H., A Boron-Carbon Double Bond. / H. Klusik, A. Berndt. – DOI 10.1002/anie.198308771. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1983. – V. 22. – Is. 11. – P. 877–878.
3. Krogh-Jespersen K. Molecular orbital theory of the electronic structure of molecules. 39. Highly unusual structures of electron-deficient carbon compounds. Reversal of van't Hoff stereochemistry in BBC ring systems / K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, D. Poppinger, J.A. Pople, P. v. R. Schleyer, J. Chandrasekhar. – DOI 10.1021/ja00511a011. // J. Am. Chem. Soc. – 1979 – V. 101. – №. 17. – P. 4843–4851.
4. Frenking G. The Nature Of The Boron-Carbon Double Bond in 2,4-diboramethylenecyclopropane / G. Frenking, H. F. Schaefer III. – DOI 10.1016/0009-2614(84)85417-2. // Chem. Phys. Lett. – 1984. – V. 109. – Is. 6. – P. 521–524.
5. Meyer H. Dianion of a Methyleneborirane, Synthesis of its Alkali and Magnesium Salts and Structure of its Dipotassium Salt / H. Meyer, G. Schmidt-Lukasch, G. Baum, W. Massa, A. Berndt. – DOI 10.1515/znb-1988-0703. // Z. Naturforsch. B. – 1988. – V. 43. – Is. 7. – P. 801–806.
6. Wiczorek C. Structure of a Non-classically Bridged Methyleneborane in the Crystal / C. Wiczorek, J. Allwohn, G. Schmidt-Lukasch, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt. – DOI 10.1002/anie.199003981. // Angew. Chem. Int. Ed. – 1990. – V. 29. – Is. 4. – P. 398–399.
7. Willershausen P. Effect of Substituents on σ - π -Interaction: Distortion of Angles in C-Borylmethyleneboranes / P. Willershausen, A. Höfner, J. Allwohn, M. Pilz, W. Massa, A. Berndt. – DOI 10.1515/znb-1992-0715. // Z. Naturforsch. B. – 1992. – V. 47. – Is. 7. – P. 983–991.

8. Berndt A. Classical and Nonclassical Methyleneboranes / A. Berndt. – DOI 10.1002/anie.199309851. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1993. – V. 32. – Is. 7. – P. 985–1009.
9. Balzereit C. A Highly Distorted and an Undistorted Borirane, C-B-H Hyperconjugation Induced by C-Si-H Hyperconjugation / C. Balzereit, C. Kybart, H.-J. Winkler, W. Massa, A. Berndt. – DOI 10.1002/anie.199414871. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1994. – V. 33. – Is. 14. – P. 1487–1489.
10. Willerhausen P. Boriranes: Structures and Thermal Ring Openings / P. Willerhausen, G. Schmidt-Lukasch, C. Kybart, J. Allwohn, W. Massa, M.L. McKee, P. v. R. Schleyer, A. Berndt. – DOI 10.1002/anie.199213841. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1992. – V. 31. – Is. 10. – P. 1384–1386.
11. Höfner A. The Structure of a C-borylborirene with Strong C-H Hyperconjugation / A. Höfner, B. Ziegler, W. Massa, A. Berndt. – DOI 10.1002/anie.198901861. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1989. – V. 28. – Is. 2. – P. 186–187.
12. Michel H. Equilibria between Nonclassical and Classical Boron Compounds, Competition between Aromaticity in Two and Three Dimensions / H. Michel, D. Seiner, S. Wočadlo, J. Allwohn, N. Stamatis, W. Massa, A. Berndt. – DOI 10.1002/anie.199206071. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1992. – V. 31. – Is. 5. – P. 607–610.
13. Denmark S.E. On the generation and configurational stability of (2S,3S)-1,2,3-triphenylborirane / S. E. Denmark, K. Nishide, A.-M. Faucher. – DOI 10.1021/ja00017a050. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 113. – Is. 17. – P. 6675–6676.
14. Wilkey J.D. Irradiation of tetraphenylborate does not generate a boren anion / J. D. Wilkey, G. B. Schuster. – DOI 10.1021/jo00387a001. // *J. Org. Chem.* – 1987. – V. 52. – Is. 11. – P. 2117–1222.

15. Wilkey J.D. 2,5,7,7-Tetraphenyl-7-boratabicyclo[4.1.0]hepta-2,4-diene: The First Isolation and Characterization of a Boratanorcaradiene / J. D. Wilkey, G. B. Schuster. – DOI 10.1021/ja00230a065. // J. Am. Chem. Soc. – 1988. – V. 110. – Is. 22. – P. 7569–7571.
16. Boyatzis S. Photochemistry of 2,5,7,7-Tetraphenyl-7-boratabicyclo[4.1.0]hepta-2,4-diene (α -Boratanorcaradiene Anion): No Evidence for Diphenylborene Anion / S. Boyatzis, J. D. Wilkey, G. B. Schuster. – DOI 10.1021/jo00302a015. // J. Org. Chem. – 1990. – V. 55. – Is. 15. – P. 4537–4544.
17. Wilkey J.D. Photochemistry of Tetraarylborate Salts (Ar_4B^-): Formation of 2,5,7,7-Tetraphenyl-7-boratabicyclo[4.1.0]hepta-2,4-diene (a Boratanorcaradiene) by Irradiation of (*p*-Biphenyl)triphenyl Borate / J. D. Wilkey, G. B. Schuster. – DOI 10.1021/ja00006a037. // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – V. 113. – Is. 6. – P. 2149–2155.
18. Kropp M. A. Boratirane: Preparation and Characterization of trans-1,1,2,3-tetraphenylboratirane / M. A. Kropp, K. Bhamidapaty, G. B. Schuster. – DOI 10.1021/ja00226a054. // J. Am. Chem. Soc. – 1988. – V. 110. – Is. 18. – P. 6252–6254.
19. Kropp M. A. Photochemistry of Alkynyl-, Alkenyl-, and Cyclopropyl-Substituted Borate Salts: The Di- π - and Cyclopropyl- π -borate Rearrangements / M. A. Kropp, M. Baillargeon, K. M. Park, K. Bhamidapaty, G. B. Schuster. – DOI 10.1021/ja00006a038. // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – V. 113. – Is. 6. – P. 2155–2163.
20. Rao Y. L. Reversible Intramolecular C-C Bond Formation/Breaking and Color Switching Mediated by a N,C-Chelate in (2-ph-py)BMes₂ and (5-BMes₂-2-ph-py)BMes₂ / Y. L. Rao, H. Amarné. – DOI 10.1021/ja8052046. // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – V. 130. – P. 12898–12900.
21. Baik C. Enhancing the Photochemical Stability of N,C-Chelate Boryl Compounds: C-C Bond Formation versus C=C Bond *cis,trans*-Isomerization

- / C. Baik, Z. M. Hudson, H. Amarne, S. Wang. – DOI 10.1021/ja906430s. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – Is. 40. – P. 14540–14559.
22. Rao Y.-L. Four-Coordinate Organoboron Compounds with a π -Conjugated Chelate Ligand for Optoelectronic Applications / Y.-L. Rao, S. Wang. – DOI 10.1021/ic200658v. // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – Is. 24. – P. 12263–12274.
23. Møllerup S. K. Photochemical Transformations Involving Organoboron / S. K. Møllerup, S. Wang. – DOI 10.1002/9780470682531.pat0974. // Wiley – 2019. – P. 1–43.
24. Baik C. Switching of a Single Boryl Center in π -Conjugated Photochromic Polyboryl Compounds and Its Impact on Fluorescence Quenching / C. Baik, S. K. Murphy, S. Wang. – DOI 10.1002/anie.201003144. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – V. 49. – Is. 44. – P. 8224–8227.
25. Murphy S. K. Single Boryl Isomerization in Silyl-Bridged Photochromic Diboryl Dyes / S. K. Murphy, C. Baik, J.-S. Lu, S. Wang. – DOI 10.1021/ol102319t. // *Organic Letters*. – 2010. – V. 12. – Is. 22. – P. 5266–5269.
26. Kawa M. Antenna Effects of Aromatic Dendrons and Their Luminescence Applications / M. Kawa. – DOI 10.1007/b11011. // *Top. Curr. Chem.* – 2003. – V. 228. – P. 193–204.
27. Rao Y.-L., Wang S. Impact of Cyclometalation and π -Conjugation on Photoisomerization of an N,C-Chelate Organoboron Compound / Y.-L. Rao, S. Wang. – DOI 10.1021/om200534m. // *Organometallics*. – 2011. – V. 30. – Is. 16. – P. 4453–4458.
28. Amarne H. Photoisomerization of 1-phenyl-2-(pyridine-2-yl)indol BMe₂: the dark isomer / H. Amarne, C. Baik, R.-Y. Wang, S. Wang. – DOI 10.1021/om101111p. // *Organometallics*. – 2011. – V. 30. – Is. 4. – P. 665–668.

29. Rao Y.-L. Photochromic four-coordinate N,C-chelate boron compounds / Y.-L. Rao, H. Amarne, S. Wang. – DOI 10.1016/j.ccr.2011.11.009. // *Coord. Chem. Rev.* – 2012. – V. 256. – Is. 5–8. – P. 759–770.
30. Rao Y.-L., Amarne H., Lu J.-S., Wang S. Impact of a dithienyl unit on photostability of N,C-chelating boron compounds / Y.-L. Rao, H. Amarne, J.-S. Lu, S. Wang. – DOI 10.1039/C2DT31370G. // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – Is. 3. – P. 638–644.
31. Rao Y.-L. Photo- and Thermal-Induced Multistructural Transformation of 2-Phenylazolyl Chelate Boron Compounds / Y.-L. Rao, H. Amarne, L. D. Chen, M. L. Brown, N. J. Mosey, S. Wang. – DOI 10.1021/ja400917r. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – Is. 9. – P. 3407–3410.
32. Rao Y.-L. Reversible Photochemical and Thermal Isomerization of Azaboratabisnorcaradiene to Azaborabenzotropilidene / Y.-L. Rao, C. Hörl, H. Braunschweig, S. Wang. – DOI 10.1002/anie.201404435. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – V. 53. – Is. 34. – P. 9086–9089.
33. Hudson Z. M. Modulating the Photoisomerization of N,C-Chelate Organoboranes with Triplet Acceptors / Z. M. Hudson, S. B. Ko. – DOI 10.1021/ol302742g. // *Am. Chem. Soc.* – 2012 – V. 14. – №. 21. – P. 5610–5613.
34. Wang N. Tuning the Photoisomerization of a N,C-Chelate Organoboron Compound with a Metal-Acetylide Unit / N. Wang, S.-B. Ko, J.-S. Lu, L. D. Chen, S. Wang. – DOI 10.1002/chem.201204048. // *Chem. Eur. J.* – 2013. – V. 19. – Is. 17. – P. 5314–5323.
35. Wang J. Organoboron-Based Photochromic Copolymers for Erasable Writing and Patterning / J. Wang, B. Jin, N. Wang, T. Peng, X. Li, Y. Luo, S. Wang. – DOI 10.1021/acs.macromol.7b00632. // *Macromolecules.* – 2017. – V. 50. – Is. 12. – P. 4629–4638.
36. Amarne H. Steric and Electronic Influence on Photochromic Switching of N,C-Chelate Four-Coordinate Organoboron Compounds / H. Amarne, C.

- Baik, S. K. Murphy, S. Wang. – DOI 10.1002/chem.200903582. // *Chem. Eur. J.* – 2010. – V. 16. – Is. 16. – P. 4750–4761.
37. Mellerup S. K. Regioselective Photoisomerization/C-C Bond Formation of Asymmetric B(ppy)(Mes)(Ar): The Role of the Aryl Groups on Boron / S. K. Mellerup, C. Li, T. Peng, S. Wang. – DOI 10.1002/anie.201700096. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2017. – V. 56. – Is. 22. – P. 6093–6097.
38. Mellerup S. K. Donor-Appended N,C-Chelate Organoboron Compounds: Influence of Donor Strength on Photochromic Behaviour / S. K. Mellerup, K. Yuan, C. Nguyen, Z.-H. Lu, S. Wang. – DOI 10.1002/chem.201602410. // *Chem. Eur. J.* – 2016. – V. 22. – Is. 35. – P. 12464–12474.
39. Mellerup S. K. Controlling Isomerization Selectivity in Chiral, Photochromic N,C-Chelate Organoboron Systems With Extended π -Conjugation / S. K. Mellerup, C. Li, X. Wang, S. Wang. – DOI 10.1021/acs.joc.8b01856. // *J. Org. Chem.* – 2018. – V. 83. – P. 11970.
40. Mellerup S. K. Photochemical Generation of Chiral N,B,X-Heterocycles by Heteroaromatic C–X Bond Scission (X = S, O) and Boron Insertion / S. K. Mellerup, C. Li, J. Radtke, X. Wang, Q.-S. Li, S. Wang. – DOI 10.1002/anie.201803760. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2018. – V. 57. – Is. 31. – P. 9643–9639.
41. Mellerup S. K. Isomerization and rearrangement of boriranes: from chemical rarities to functional materials / S. K. Mellerup, S. Wang. – DOI 10.1007/s40843-018-9306-8. // *Science China Materials.* – 2018. – V. 61. – Is. 10. – P. 1249–1256.
42. He Z.-C. Reversible Photoisomerization from Borepin to Boratanorcaradiene and Double Aryl Migration from Boron to Carbon / Z.-C. He, S. K. Mellerup, L. Liu, X. Wang, C. Dao, S. Wang. – DOI 10.1002/anie.201902231. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2019. – V. 58. – Is. 20. – P. 6683–6687.

43. Rao Y.-L. Stepwise Intramolecular Photoisomerization of NHC-Chelate Dimesitylboron Compounds with C–C Bond Formation and C–H Bond Insertion / Y.-L. Rao, L. D. Chen, N. J. Mosey, S. Wang. – DOI 10.1021/ja304211v. // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V. 134. – Is. 26. – P. 11026–11034.
44. Wang H. Reversible Photothermal Isomerization of Carborane-Fused Azaborole to Borirane: Synthesis and Reactivity of Carbene-Stabilized Carborane-Fused Borirane / H. Wang, J. Zhang, Z. Xie. – DOI 10.1002/anie.201704642. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2017. – V. 56. – Is. 31. – P. 9198–9201.
45. Bissinger P. Trapping the elusive borylene / P. Bissinger, H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer. – DOI 10.1002/anie.201007543. // Angew. Chem. Int. Ed., – 2011. – V. 50. – P. 4704–4707.
46. Braunschweig H. A facile and selective route to remarkably inert monocyclic NHC-stabilized boriranes / H. Braunschweig, C. Claes, A. Damme, A. Deußenberger, R. D. Dewhurst, C. Hörl, T. Kramer. – DOI 10.1039/C4CC09036E. // Chem. Comm. – 2015. – V. 51. – Is. 9. – P. 1627–1630.
47. Claes C. «Reduktive Synthese zu neuartigen cyclischen und acyclischen Borverbindungen»: Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades / Christina Claes : Angefertigt am Institut für Anorganische Chemie. – Würzburg, 2016. – 1–214 P. – Текст : непосредственный.
48. McFadden T. R. Synthesis of boriranes by double hydroboration reactions of N-heterocyclic carbene boranes and dimethyl acetylenedicarboxylate / T. R. McFadden, Ch. Fang, S. J. Geib, E. Merling, P. Liu, D. P. Curran. – DOI 10.1021/jacs.6b09873. // J. Am. Chem. Soc. – 2017. – V. 139. – Is. 5. – P. 1726–1729.

49. Walton C. Generation and Structure of Unique Boriranyl Radicals / C. Walton, T. R. McFadden, D. P. Curran. – DOI 10.1021/jacs.7b10788. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – Is. 46. – P. 16514–16517.
50. Boussonnière A. Borenum-Catalyzed Hydroborations of Silyl-Substituted Alkenes and Alkynes with a Readily Available N-Heterocyclic Carbene–Borane / A. Boussonnière, X. Pan, S. J. Geib, D. P. Curran. – DOI 10.1021/om400932g. // *Organometallics* – 2013. – V. 32. – Is. 24. – P. 7445–7450.
51. Dai W. Ring-Opening Reactions of NHC-Boriranes with In Situ Generated HCl: Synthesis of a New Class of NHC-Boralactones / W. Dai, S. J. Geib, D. P. Curran. – DOI 10.1021/jacs.8b13010. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – V. 141. – Is. 8. – P. 3623–3629.
52. Dai W. 5-Endo Cyclizations of NHC-Boraallyl Radicals Bearing Ester Substituents: Characterization of Derived 1,2-Oxaborole Radicals and Boralactones / W. Dai, T. R. McFadden, D. P. Curran, H. A. Früchtl, J. C. Walton. – DOI 10.1021/jacs.8b09288. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – V. 140. – Is. 46. – P. 15868–15875.
53. Shimoi M. The Thermal Rearrangement of an NHC-Ligated 3-Benzoborepin to an NHC-Boranorcaradiene / M. Shimoi, I. Kevlishvili, T. Watanabe, K. Maeda, S. J. Geib, D. P. Curran, P. Liu, T. Taniguchi. – DOI 10.1002/anie.201912234. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2020. – V. 59. – Is. 2. – P. 903–909.
54. Krogh-Jespersen K. Aromaticity in Small Rings Containing Boron and Carbon ((CH)₂(BH)_n, n = 1,2). Comparisons with Isoelectronic Carbocations. The Decisive Roles of Orbital Mixing and Nonbonded 1,3-Interactions in the Structures of Four-Membered Rings / K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. A. Pople, P.v.R. Schleyer. – DOI 10.1021/ja00400a018. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – V. 103. – Is. 10. – P. 2589–2594.

55. Budzelaar P. H. M. Effects of boron substituents in borirenes, boriranes, and boranes. The energies of B-X bonds / P. H. M. Budzelaar, A. J. Kos, T. Clark, P.v.R. Schleyer. – DOI 10.1021/om00122a001. // *Organometallics*. – 1985. – V. 4. – Is. 3. – P. 429–437.
56. Budzelaar P. H. M. Remarkable structures of C₂B₂H₄ isomers / P. H. M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, T. Clark, P.v.R. Schleyer. – DOI 10.1021/ja00295a033. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – V. 107. – Is. 9. – P. 2773–2779.
57. Taylor C. A. Ab initio electronic structure calculations of the C₂H₅B potential energy surface: The stability of borirane. / C. A. Taylor, M. C. Zerner, B. Ramsey. – DOI 10.1016/S0022-328X(00)99339-2. // *J. Organomet. Chem.* – 1986. – V. 317. – Is. 1. – P. 1–10.
58. Hannachi Y. Reaction of boron atoms with ethylene: ab initio study of the borirane radical / Y. Hannachi, P. Hassanzadeh, L. Andrews. – DOI 10.1016/0009-2614(95)01447-0. // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – V. 250. – Is. 3–4. – P. 421–427.
59. Galland N. Theoretical study of structures, energetics and vibrational properties of BC₂H₅ species / N. Galland, Y. Hannachi, D. V. Lanzisera, L. Andrews. – DOI 10.1016/S0301-0104(00)00091-4. // *Chem. Phys.* – 2000. – V. 255. – Is. 2–3. – P. 205–215.
60. Sillars D. Crossed-Beam Reaction of Boron Atoms, B (²P_j), with Dimethylacetylene, CH₃CCCH₃ (X¹A_{1g}): Untangling the Reaction Dynamics to Form the 1,2-Dimethylene-3-bora-cyclopropane Molecule / D. Sillars, R. I. Kaiser, N. Galland, Y. Hannachi. – DOI 10.1021/jp022469h. // *J. Phys. Chem. A*. – 2003. – V. 107. – Is. 26. – P. 5149–5156.
61. Kalaiselvan A. Ring opening of boriranes vis-à-vis aziridines: An ab initio and DFT probe on the mechanisms / A. Kalaiselvan, P. Venuvanalingam. – DOI 10.1002/qua.21302. // *Int. J. Quantum Chem.* – 2007. – V. 107. – Is. 7. – P. 1590–1597.

62. Gershoni-Poranne R. An MO-Based Identification of Charge-Shift Bonds / R. Gershoni-Poranne, A. Stanger. – DOI 10.1002/cphc.201200147. // ChemPhysChem. – 2012. – V. 13. – Is. 9. – P. 2377–2381.
63. Krasowska M. Reactivity of Borylenes toward Ethyne, Ethene, and Methane / M. Krasowska, H. F. Bettinger. – DOI 10.1021/ja306346h. // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V. 134. – Is. 41. – P. 17094–17103.
64. Krasowska M. Ring Enlargement of Three-Membered Boron Heterocycles upon Reaction with Organic π Systems: Implications for the Trapping of Borylenes / M. Krasowska, H. F. Bettinger. – DOI 10.1002/chem.201600933. // Chem. Eur. J. – 2016. – V. 22. – Is. 30. – P. 10661–10670.
65. Krasowska M. Computational Study of the Isomerization Reactions of Borirane / M. Krasowska, H. F. Bettinger. – DOI 10.1021/acs.joc.7b02715. // J. Org. Chem. – 2018. – V. 83. – Is. 4. – P. 1804–1809.
66. Li F.-P. Theoretical study on the regioselective photoisomerization of asymmetric N,C-chelate organoboron compounds / F.-P. Li, H.-Y. Zhu, Q.-S. Li, Z.-S. Li. – DOI 10.1039/C9CP00569B. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2019. – V. 21. – Is. 16. – P. 8376–8383.
67. Zhu H.-Y. Insights into the Photoinduced Isomerization Mechanisms of a N,C-Chelate Organoboron Compound: A Theoretical Study / H.-Y. Zhu, Q.-S. Li. – DOI 10.1002/cphc.202000049. // ChemPhysChem. – 2020. – V. 21. – Is. 6. – P. 510–517.
68. Pues C. 1-*tert*-Butylborirenes / C. Pues, A. Berndt. – DOI 10.1002/anie.198403131. // Angew. Chem. Int. Ed. – 1984. – V. 23. – Is. 4. – P. 313–314.
69. Habben C. Synthese und Eigenschaften von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-borirenen / C. Habben, A. Meller. – DOI 10.1002/cber.19841170725. // Chem. Ber. – 1984 – V. 117. – P. 2531–2537.

70. Eisch J. J. Generation and capture of triphenylborirene in the di- π -methane-like photorearrangement of diphenyl(phenylethynyl)borane-pyridine / J. J. Eisch, F. Shen, K. Tamao. – DOI 10.3987/S(B)-1982-01-0245. // *Heterocycles*. – 1982. – V. 18. – Is. 1. – P. 245–250.
71. Eisch J. J. Bora-aromatic systems. 9. Di- π -methane-like photorearrangement of dimesityl(mesitylethynyl)borane: synthesis, structure, and aromaticity of trimesitylborirene / J. J. Eisch, B. Shafii, A. L. Rheingold. – DOI 10.1021/ja00242a055. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – V. 109. – Is. 8. – P. 2526–2528.
72. Eisch J. J. Rearrangements of organometallic compounds. XII. Generation of boracarbenoid and boracyclopene intermediates from the photolysis of tetraorganoborate salts in aprotic media / J. J. Eisch, K. Tamao, R. J. Wilcsek. – DOI 10.1021/ja00837a037. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – V. 97. – Is. 4. – P. 895–897.
73. Eisch J. J. Aromatic stabilization of the triarylborirene ring system by tricoordinate boron and facile ring opening with tetracoordinate boron / J. J. Eisch, B. Shafii, J. D. Odom, A. L. Rheingold. – DOI 10.1021/ja00161a031. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – V. 112. – Is. 5. – P. 1847–1853.
74. Eisch J. J. Di- π -methane-like photorearrangements of α,β -unsaturated organoboranes in the synthesis of borirenes and boracarbenoid intermediates / J. J. Eisch, B. Shafii, M. P. Boleslawski. – DOI 10.1351/pac199163030365. // *Pure Appl. Chem.* – 1991. – V. 63. – Is. 3. – P. 365–368.
75. Volpin M. E. Three-membered heteroaromatic compounds–I / M. E. Volpin, Yu. D. Koreshkov, V. G. Dulova, D. N. Kursanov. – DOI 10.1016/0040-4020(62)80030-1 // *Tetrahedron*. – 1962. – V. 18. – Is. 1. – P. 107–122.
76. Braunschweig H. Electronic and structural effects of stepwise borylation and quaternization on borirene aromaticity / H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, S. Ghosh, T. Kramer, B. Pfaffinger, K. Radacki, A. Vargas. –

- DOI 10.1021/ja3110126. // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – V. 135. – Is. 5. – P. 1903–1911.
77. Braunschweig H. Recent developments in the chemistry of antiaromatic boroles / H. Braunschweig, T. Kupfer. – DOI 10.1039/C1CC13071D. // Chem. Commun. – 2011. – V. 47. – Is. 39. – P. 10903–10914.
78. Braunschweig H. Oligo(boroly)benzenes—Synthesis and Properties / H. Braunschweig, C.-W. Chiu, A. Damme, B. Engels, D. Gamon, C. Hörl, T. Kupfer, I. Krummenacher, K. Radacki, C. Walter. – DOI 10.1002/chem.201202345. // Chem. Eur. J. – 2012. – V. 18. – P. 14292.
79. Braunschweig H. Unsupported boron–carbon σ -coordination to platinum as an isolable snapshot of σ -bond activation / H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, I. Krummenacher, B. Pfaffinger, A. Vargas. – DOI 10.1038/ncomms1884. // Nat. Commun. – 2012. – V. 3. – P. 872.
80. Van Der Kerk S. M. The addition of methylborylene to acetylenes / S. M. Van Der Kerk, A. L. M. Van Eekeren, G. J. M. Van Der Kerk. – DOI 10.1016/S0022-328X(00)82886-7. // J. Organomet. Chem. – 1980 – V. 190. – P. C8–C10.
81. Van der Kerk S. M. Synthesis of Borirenes and Diboretene — a Novel Class of 2π -Aromatic Compounds / S. M. Van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. Van der Kerk-van Hoof, G. J. M. Van der Kerk, P. von R. Schleyer. – DOI 10.1002/anie.198300481. // Angew. Chem. Int. Ed. – 1983. – V. 22. – Is. 1. – P. 48.
82. Van der Kerk S. M. The addition of methylborylene to acetylenes: Synthesis of 1,4-diboracyclohexa-2,5-dienes, and of a borirene and a diboretene derivative / S. M. Van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. L. M. Van Eekeren, G. J. M. Van der Kerk. – DOI 10.1016/S0277-5387(00)88107-3. // Polyhedron. – 1984. – V. 3. – Is. 3. – P. 271–280.
83. Pachaly B. Photochemical Generation of Triphenylsilylboranediyl (C_6H_5)₃SiB: from Organosilylboranes / B. Pachaly, R. West. – DOI

- 10.1002/anie.198404541. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1984. – V. 23. – Is. 6. – P. 454–455.
84. Eisch J. J. Rearrangements of organometallic compounds. XII. Generation of boracabenoid and boracyclopropene intermediates from the photolysis of tetraorganoborate salts in aprotic media / J. J. Eisch, K. Tamao, R. J. Wilcsek. – DOI 10.1021/ja00837a037. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – V. 97. – Is. 4. – P. 895–897.
85. Braunschweig H. Synthesis of borirenes by photochemical borylene transfer from $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ($M=Cr,Mo$) to alkynes / H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler. – DOI 10.1002/anie.200502524. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – V. 44. – Is. 45. – P. 7461–7463.
86. Braunschweig H. Chemoselective Boron–Carbon Bond Cleavage by Hydroboration of Borirenes / H. Braunschweig, T. Herbst, K. Radacki, G. Frenking, M. A. Celik. – DOI 10.1002/chem.200901749. // *Chemistry - A European Journal.* – 2009. – V. 15. – Is. 44. – P. 12099–12106.
87. Braunschweig H. Borylene-based direct functionalization of organic substrates: synthesis, characterization, and photophysical properties of novel π -conjugated borirenes / H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, S. Ghosh, T. Kupfer, K. Radacki. – DOI 10.1021/ja902198z. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – Is. 25. – P. 8989–8999.
88. Anderson C. E. Borylene Transfer from Transition Metal Borylene Complexes / C. E. Anderson, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst. – DOI 10.1021/om800883m. // *Organometallics.* – 2008. – V. 27. – Is. 24. – P. 6381–6389.
89. Entwistle C. D. Boron Chemistry Lights the Way: Optical Properties of Molecular and Polymeric Systems. *Angew* / C. D. Entwistle, T. B. Marder. – DOI 10.1002/1521-3773(20020816)41:16<2927::AID-ANIE2927>3.0.CO;2-L. // *Chem., Int. Ed.* – 2002. – V. 41. – Is. 16. – P. 2927–2931.

90. Ji L. Recent developments in and perspectives on three-coordinate boron materials: a bright future / L. Ji, S. Griesbeck, T. B. Marder. – DOI 10.1039/C6SC04245G. // Chem. Sci. – 2017. – V. 8. – Is. 2. – P. 846–863.
91. Braunschweig H. Borylene-based functionalization of Pt–alkynyl complexes by photochemical borylene transfer from $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ / H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki. – DOI 10.1039/B915926F. // Chem. Commun. – 2009. – Is. 45. – P. 6979–6981.
92. Braunschweig H. Reactivity of a platinum-substituted borirene / H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, T. Kupfer. – DOI 10.1039/C0DT01694B. // Dalton Trans. – 2011. – V. 40. – Is. 14. – P. 3666–3670.
93. Braunschweig H. Synthesis and electronic structure of a ferroborene / H. Braunschweig, I. Fernandez, G. Frenking, K. Radacki, F. Seeler. – DOI 10.1002/anie.200700382. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2007. – V. 46. – Is. 27. – P. 5215–5218.
94. Braunschweig H. Boron-Metallated Borirenes and Bis(Borirenes) / H. Braunschweig, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, K. Ferkinghoff, K. Radacki, F. Weißenberger. – DOI 10.1002/chem.201600651. // Chem. Eur. J. – 2016. – V. 22. – Is. 25. – P. 8596–8602.
95. Braunschweig H. Carbene-induced synthesis of the first boronium cations using the $[(\eta^5-C_5Me_5)Fe(CO)_2]^-$ anion as an unlikely leaving group / H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Ferkinghoff. – DOI : 10.1039/C5CC07503C. // Chem. Commun. – 2016. – V. 52. – Is. 1. – P. 183–185.
96. Braunschweig H. Trihapto Ligation of a Borirene to a Single Metal Atom: A Heterocyclic Analogue of the η^3 -Cyclopropenyl Ligand / H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas. – DOI 10.1002/anie.201402815. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2014. – V. 53. – Is. 24. – P. 6263–6266.

97. Braunschweig H., Damme A. Platinum trans-Bis(borirene) Complexes Displaying Coplanarity and Communication Across a Platinum Metal Center / H. Braunschweig, A. Damme. – DOI 10.1002/chem.201405803. // Chem. Eur. J. – 2015 – V. 21. – P. 2377–2386.
98. Schacht W. Thermolyse von Arylhalogenboranen; Synthese von 1,3-Dibora- und 1,3-Borasilaindanen / W. Schacht, D. Kaufmann. – DOI 10.1016/0022-328X(87)80015-3. // J. Organomet. Chem. – 1987. – V. 331. – Is. 2. – P. 139–152.
99. Kaufmann D. E. Benzoannulated cycloboranes / D. E. Kaufmann, W. Schacht. – DOI 10.1351/pac199163030383. // Pure Appl. Chem. – 1991. – V. 63. – Is. 3. – P. 383–386.
100. Kaiser R. I. Gas-Phase Detection of the Elusive Benzoborirene Molecule / R. I. Kaiser, H. F. Bettinger. – DOI 10.1002/1521-3773(20020703)41:13<2350::AID-ANIE2350>3.0.CO;2-T. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2002. – V. 41. – Is. 13. – P. 2350–2352.
101. Bettinger H. F. Reaction of Benzene and Boron Atom: Mechanism of Formation of Benzoborirene and Hydrogen Atom / H. F. Bettinger, R. I. Kaiser. – DOI 10.1021/jp0375259. // J. Phys. Chem. A. – 2004. – V. 108. – Is. 21. – P. 4576–4586.
102. Zhang F. A crossed molecular beam study on the reaction of boron atoms, $B(^2P_j)$, with benzene, $C_6H_6(X^1A_{1g})$, and D6-benzene $C_6D_6(X^1A_{1g})$ / F. Zhang, Y. Guo, X. Gu, R. I. Kaiser. – DOI 10.1016/j.cplett.2007.04.012. // Chem. Phys. Lett. – 2007. – V. 440. – Is. 1–3. – P. 56–63.
103. Bettinger H. F. Generation of iodobenzoborirene, a boraaromatic cyclopropabenzene derivative / H. F. Bettinger. – DOI 10.1039/B419415B. // Chem. Commun. – 2005. – V. 21. – Is. 21. – P. 2756–2757.
104. Bettinger H. F. Phenylborylene: Direct Spectroscopic Characterization in Inert Gas Matrices / H. F. Bettinger. – DOI 10.1021/ja0548642. // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – V. 128. – Is. 8. – P. 2534–2535.

105. Edel K. Photoreactions of Phenylborylene with Dinitrogen and Carbon Monoxide / K. Edel, M. Krieg, D. Grote, H. F. Bettinger. – DOI 10.1021/jacs.7b08497. // J. Am. Chem. Soc. – 2017. – V. 139. – P. 15151–15159.
106. Hahn J. Synthesis and Ring Strain of a Benzoborirene-N-Heterocyclic Carbene Adduct. Chemistry / J. Hahn, C. Keck, C. Maichle-Mössmer, E. Grotthuss, P. N. Ruth, A. Paesch, H. F. Bettinger. – DOI 10.1002/chem.201804629. // Chem.— Eur. J. – 2018. – V. 24. – P. 18634–18637.
107. Eisch J. J. Di- π -methane-like photorearrangements of α,β -unsaturated organoboranes in the synthesis of borirenes and boracarbenoid intermediates / J. J. Eisch, B. Shafii, M. P. Boleslawski. – DOI 10.1351/pac199163030365. // Pure Appl. Chem. – 1991. – V. 63. – №. 3. – P. 365–368.
108. Pachaly B. Photochemical Generation of Triphenylsilylboranediyl (C_6H_5) $_3SiB$: from Organosilylboranes / B. Pachaly, R. West. – DOI 10.1002/anie.198404541. // Angew. Chem., Int. Ed. – 1984. – V. 23. – P. 454–455.
109. Isagawa K. Roles of titanium complex in the catalytic hydrometalation and isomerization of olefins / K. Isagawa, K. Tatsumi, H. Kosugi, Y. Otsuji. – DOI 10.1246/cl.1977.1017. // Chem. Lett. – 1977. – V. 6. – P. 1017–1120.
110. Ashe A. J. Evaluation of the aromaticity of borepin: synthesis and properties of 1-substituted borepins / A. J. Ashe, W. Klein, R. Rousseau. – DOI 10.1021/om00032a051. // Organometallics. – 1993. – V. 12. – Is. 8. – P. 3225–3231.
111. Brown H. C. Hydroboration. XLI. Hydroboration of alkenes and alkynes with dichloroborane etherates. Convenient procedures for the preparation of alkyl- and alkenyldichloroboranes and their derivatives / H. C. Brown, N. Ravindran. – DOI 10.1021/ja00423a026. // J. Am. Chem. Soc. – 1976. – V. 98. – Is. 7. – P. 1798–1806.

112. Wrackmeyer B. NMR Spectroscopy of boron compounds containing two-, three- and four coordinate boron / B. Wrackmeyer. – DOI 10.1016/S0066-4103(08)60170-2. // Annu. Rep.NMR Spectrosc. – 1988. – V. 20. – P. 61–203.
113. Köster R. Halogen-organoborane durch katalytische Komproportionierung von Trihalogenboranen und Organoboranen / R. Köster, M. A. Grassberger. – DOI 10.1002/jlac.19687190119. // Liebigs Ann. Chem. – 1968. – V. 719. – Is. 1. – P. 169–186.
114. Cohen S. A. Structure and reactivity of bis(pentamethylcyclopentadienyl)(ethylene)titanium(II), a simple olefin adduct of titanium / S. A. Cohen, P. R. Auburn, J. E. Bercaw. – DOI 10.1021/ja00343a012. // J. Am. Chem. Soc. 1983. – V. 105. – Is. 5. – P. 1136–1143.
115. Laikov D. N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets / D. N. Laikov. – DOI 10.1016/S0009-2614(97)01206-2. // Chem. Phys. Lett. – 1997. – V. 281. – P. 151–156.
116. Midland M. M. Controlled reaction of oxygen with alkyldichloroborane etherates. Synthesis of alkyl hydroperoxides in high yield / M. M. Midland, H. C. Brown. – DOI 10.1021/ja00793a052. // J. Am. Chem. Soc. – 1973. – V. 95. – Is. 12. – P. 4069–4070.
117. Sobota P. Reaction of tetrahydrofuran with transition metal compounds in low oxidation states part I / P. Sobota, T. Pluzinski, B. Jezowska-Trzebiatowska, S. Rummel. – DOI 10.1016/S0022-328X(00)94401-2. // J. Organomet. Chem. – 1980. – V. 185; – Is. 1. – P. 69–74.
118. Euzenat L. Stereospecific palladium-catalyzed borylation reaction of 1-alkenyl halides with diisopropylaminoborane / L. Euzenat, D. Horhant, C. Brielles, G. Alcaraz, M. Vaultier. – DOI 10.1016/j.jorganchem.2005.01.054. // J. Organomet. Chem. – 2005. – V. 690. – P. 2721–2724.

119. Mkhaliid I. A. I. Rhodium Catalysed Dehydrogenative Borylation of Alkenes: Vinylboronates via C–H Activation / I. A. I. Mkhaliid, R. B. Coapes, S. N. Edes, D. N. Coventry, F. E. S. Souza, R. L. Thomas, J. J. Hall, S.-W. Bi, Z. Lin, T. B. Marder. – DOI 10.1039/b715584k. // Dalton Trans. – 2008. – V. 8. – Is. 8. – P.1055–1064.
120. Murata M. Rhodium- and Ruthenium-Catalyzed Dehydrogenative Borylation of Vinylarenes with Pinacolborane: Stereoselective Synthesis of Vinylboronates / M. Murata, K. Kawakita, T. Asana, S. Watanabe, Y. Masuda. – DOI 10.1246/bcsj.75.825. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 2002. – V. 75. – P. 825–829.
121. Selender N. Selective C–H Borylation of Alkenes by Palladium Pincer Complex Catalyzed Oxidative Functionalization / N. Selender, B. Willy, K. J. Szabo. – DOI 10.1002/anie.201000690. // Angew. Chem., Int. Ed. – 2010. – V. 49. – P. 4051–4053.
122. Рыбак Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов / Б. М. Рыбак ; 5-е издание дополненное и переработанное ; Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы. – Москва : Гостоптехиздат, 1962. – ил ; 27 см. – Библиогр.: – с. 60–66. – 6620 экз. – Текст : непосредственный.
123. Беккер Г. Органикум. Практикум по органической химии / Г. Беккер, В. Бергер, Г. Домшке, Э. Фанхенель, Ю. Фауст, М. Фишер, Ф. Гентц и др.; перевод с немецкого В. М. Потапов и С.В. Пономарева. – 1-ое издание, том 2. – Москва : Издательство «Мир», 1979. – Библиогр.: – с. 60–68. – Текст : непосредственный.
124. Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд ; перевод с английского Е. Л. Розенберга, С. И. Коннель. Физико-химические свойства, методики, библиография. – Москва : Издательство «Мир», 1976. – Библиогр.: – с. 437–444. – Текст : непосредственный.

125. Brown H. C. New general synthesis of alkyldihaloboranes via hydroboration of alkenes with dihaloborane-dimethyl sulfide complexes. Unusual trends in the reactivities and directive effects / H. C. Brown, N. Ravindran, S. U. Kulkarni. – DOI 10.1021/jo01291a003. // *J. Org. Chem.* – 1980. – V. 45. – Is. 3. – P. 384–389.
126. Brown H. C. A convenient synthesis of alkyldibromoboranes and dialkylbromoboranes via hydroboration-redistribution / H. C. Brown, D. Basavaiah, N. G. Bhat. – DOI 10.1021/om50004a007. // *Organometallics* – 1983. – V. 2. – Is. 10. – P. 1309–1311.
127. Brown H. C. A simple convenient procedure for the preparation of alkyldichloroboranes via hydroboration-redistribution / H. C. Brown, A. B. Levy. – DOI 10.1016/S0022-328X(00)82909-5. // *J. Organomet. Chem.* – 1972. – V. 44. – Is. 2. – P. 233–236.
128. Brown H. C. Hydroboration. 42. Cyclic hydroboration of representative acyclic α,ω -dienes with monochloroborane etherate / H. C. Brown, M. Zaidlewicz. – DOI 10.1021/ja00432a037. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1976. – V. 98. – № 16. – P. 4917–4925.
129. Laikov D. N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets / D. N. Laikov. – DOI 10.1016/S0009-2614(97)01206-2. // *Chemical Physics Letters*. – 1997. – V. 281. – P. 151–156.
130. Perdew J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. – DOI 10.1103/PhysRevLett.77.3865. // *Physical Review Letters*. – 1996. – V. 77. – P. 3865–3868.
131. Лайков Д. Н. Развитие экономного подхода к расчету молекул методом функционала плотности и его применение к решению сложных химических задач / Дмитрий Николаевич Лайков; МГУ им. М.В. Ломоносова. – Москва, 2000. – 102 с.

132. Ustynyuk L. Yu. Activation of C-H bonds in C1-C3 alkanes by titanium(IV) and zirconium(IV) cationic complexes: a DFT study / L. Yu. Ustynyuk, Yu. A. Ustynyuk, D. N. Laikov, V. V. Lunin. – DOI 10.1023/A:1011332401298. // Russ. Chem. Bull. – 2001. – V. 50. – P. 376.
133. Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations: [сайт]. – URL: <https://www.chemcraftprog.com> (дата обращения: 29.01.2021).