

*На правах рукописи*



**РЯЗАНОВ КИРИЛЛ СЕРГЕЕВИЧ**

**НОВЫЙ ОДНОРЕАКТОРНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА БОРИРАНОВ РЕАКЦИЕЙ  
ОЛЕФИНОВ С ГАЛОГЕНИДАМИ БОРА,  
КАТАЛИЗИРУЕМОЙ  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$**

1.4.3. – Органическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Уфа – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук (в лаборатории каталитического синтеза Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук)

- Научный руководитель: **Тулябаева Лилия Инверовна**  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории каталитического синтеза Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН)
- Официальные оппоненты: **Волчо Константин Петрович**  
доктор химических наук, профессор РАН, главный научный сотрудник лаборатория физиологически активных веществ (ЛФАВ) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН).  
**Раскильдина Гульнара Зинуровна**  
доктор химических наук, профессор кафедры «Общая, аналитическая и прикладная химия» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (УГНТУ)
- Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН).

Защита диссертации состоится 17 апреля 2024 года в 16 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.218.02 на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450075, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 141 (ИНК УФИЦ РАН, зал заседаний). Тел./факс: (347)2356066. E-mail: [dissovetioh@gmail.com](mailto:dissovetioh@gmail.com).

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 450075, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 141.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук и на официальном сайте Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: [http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2023/12/2023\\_RyazanovKS\\_Dissertaciya.pdf](http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2023/12/2023_RyazanovKS_Dissertaciya.pdf)

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_\_\_» февраля 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.218.02,  
доктор химических наук, профессор



Шарипов Г.Л.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Неослабевающий интерес химиков-органиков и металлооргаников к химии циклических борорганических соединений связан, прежде всего, с широким применением данного класса борацикланов в различных областях науки и техники – структурные и оптические материалы, сенсорные датчики, светоизлучающие и электронные устройства, а также перспективные лекарственные препараты.

Особый интерес и практическую ценность представляют исследования по синтезу, изучению структуры, фотохимических и физических свойств трехчленных борацикланов – бориранов и бориранов, получение которых сопряжено с целым рядом синтетических трудностей. С 2008 года в мировой литературе заметно возросло число публикаций, посвященных синтезу, теоретическому и экспериментальному изучению структуры и механизмов формирования этих редких малоизученных борацикланов.

Теоретический и практический интерес к трехчленным борацикланам обусловлен высокой внутренней энергией, связанной с угловым напряжением, и необычной гибридизацией атомов в их структуре. Специфические особенности химического поведения малых борацикланов, обусловленные как природой заместителей, способных активировать напряженный цикл, так и свойством атома бора за счет вакантной  $p$ -орбитали легко переходить из  $sp^2$ - в  $sp^3$ -гибридное состояние, делают соединения этого класса уникальными по своим физико-химическим свойствам.

Известные в литературе методы синтеза бориранов основаны на применении фотоизомеризации алкенилборанов, реакции [2+1]-циклоприсоединения непредельных соединений к бориленам, а также метода двойного гидроборирования диалкилацетилендикарбоксилатов с помощью имидазол-2-илиденборанов. До начала наших исследований каталитические методы синтеза трехчленных борацикланов в мировой литературе отсутствовали. В связи с этим исследование, направленное на разработку нового каталитического метода синтеза новых классов бориранов, является важной и актуальной задачей.

**Цель работы.** Разработка нового одnoreакторного каталитического метода синтеза замещенных бориранов, основанного на взаимодействии  $\alpha$ -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 металлического Mg (акцептор ионов галогена).

В соответствии с целью работы поставлены следующие **задачи**: 1. Разработка одnoreакторного метода синтеза 1-галоген-2-(алкил,арил)замещенных бориранов по реакции  $\alpha$ -олефинов с  $BX_3$  ( $X = F, Cl$ ) в присутствии катализатора  $Cr_2TiCl_2$  и Mg.

2. Квантовохимическое исследование механизма реакции циклоборирования  $\alpha$ -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  $\alpha$ -олефинов с помощью  $PhBCl_2$  в присутствии катализатора  $Cr_2TiCl_2$  и Mg.

4. Синтез новых реагентов  $RBCl_2$  ( $R = Alk, Ar, Cycloalk, Alk_2NBCl_2$ ) для осуществления реакций каталитического циклоборирования  $\alpha$ -олефинов с целью разработки метода синтеза 1-алкил(арил,циклоалкил,амино)бориранов.

5. Исследование влияния природы заместителя  $R$  в  $RBCl_2$  на выход и селективность образования целевых бориранов в реакциях с олефинами, катализируемых  $Cr_2TiCl_2$ .

6. Исследование взаимодействия циклических олефинов с  $RBCl_2$  в присутствии катализатора  $Cr_2TiCl_2$ .

**Научная новизна.** Разработан новый однореакторный метод синтеза бориранов, основанный на взаимодействии  $\alpha$ -олефинов с галогенидами бора  $BX_3$  ( $X = F, Cl$ ) или  $RBCl_2$  ( $R =$  алкил, циклоалкил, арил) под действием катализатора  $Cr_2TiCl_2$  и металлического  $Mg$ .

Впервые взаимодействием  $\alpha$ -олефинов с  $BCl_3 \cdot SMe_2$  (или  $BF_3 \cdot TGF$ ) в присутствии катализатора  $Cr_2TiCl_2$  и  $Mg$  получены ранее неизвестные 1-хлор(фтор)-2-алкилзамещенные борираны в виде комплексов с  $SMe_2$  (или  $BF_3$ ).

Разработан метод синтеза новых производных бориновой кислоты – 1-гидроксидбориранов 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  $\alpha$ -олефинов на примере взаимодействия пропена с  $BCl_3$ , катализируемого  $Cr_2TiCl_2$ .

Изучено влияние структуры исходных дихлорборанов ( $EtBCl_2, n\text{-}PentBCl_2, n\text{-}HexBCl_2, cyclo\text{-}OctBCl_2, NorbBCl_2, PhBCl_2, Ph(CH_2)_2BCl_2, Naphth(CH_2)_2BCl_2$ ) в реакции с  $\alpha$ -олефинами на выход и селективность образования целевых бориранов.

Разработан новый метод синтеза 1-алкенилборанов взаимодействием аминодихлорборанов ( $i\text{-}Pr_2NBCl_2$  и  $n\text{-}Pr_2NBCl_2$ ) с  $\alpha$ -олефинами в условиях реакции циклоборирования.

Показано, что в отличие от ациклических  $\alpha$ -олефинов циклические олефины (циклогептен, циклооктен, циклододецен, норборнен) вовлекаются в катализируемую  $Cr_2TiCl_2$  реакцию с  $RBCl_2$  ( $R = Et, n\text{-}Pent$ ) 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 борацикланы – 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 ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{19}\text{F}$ ), 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 $\zeta$ ). Квантовохимические данные визуализировали с помощью программы Chemcraft.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

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

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

3. Дихлорбораны  $\text{RBCl}_2$  ( $\text{EtBCl}_2$ ,  $\text{PentBCl}_2$ ,  $\text{HexBCl}_2$ , *cyclo-OctBCl*<sub>2</sub>, *NorbBCl*<sub>2</sub>) как эффективные реагенты циклоборирования  $\alpha$ -олефинов, катализируемого  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ , для получения 1-алкил(арил,циклоалкил)бориранов.

4. Новый метод синтеза циклоалкил(хлор)алкилборанов взаимодействием циклических олефинов с  $\text{RBCl}_2$  ( $\text{R} = \text{Et}$ , *n*-Pent) в условиях реакции каталитического циклоборирования под действием  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ .

5. Оригинальный каталитический метод синтеза 1-алкенилборанов реакцией аминодихлорборанов (*i*-Pr<sub>2</sub>NBCl<sub>2</sub> и *n*-Pr<sub>2</sub>NBCl<sub>2</sub>) с  $\alpha$ -олефинами, разработанный в условиях реакции циклоборирования.

**Степень достоверности и апробации результатов.** Высокая достоверность полученных результатов достигнута в результате применения для идентификации синтезированных соединений одномерной ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) и двумерной гомо- (COSY) и гетероядерной (HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на XX Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (Нижний Новгород 2017), III Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки», посвященной памяти академика АН РБ, д.т.н., профессора Р.Н. Гимаева и д.х.н., профессора Ф.Х. Кудашевой (Уфа 2017), III Всероссийской молодежной конференции-школы с международным участием, посвященной 75-летию академика АН РБ И. Б. Абдрахманова (Уфа 2017), IX молодежной конференции «Инновации в химии: достижения и перспективы 2018» (Москва 2018), VII Всероссийской конференции с международным участием (Чебоксары 2018), V Междисциплинарной конференции «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  $\alpha$ -олефинов с галогенидами бора, катализируемой  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ .

**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликовано 14 научных трудов, из них 5 статей и 1 обзор в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых Web of Science и Scopus, тезисы 6 докладов на конференциях. Получено 2 патента РФ.

**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 диссертации.** Диссертация изложена на 171 странице, включает введение, литературный обзор на тему «Трехчленные борадицикланы – борираны и борирены. Синтез, свойства и перспективы применения», обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы, список литературы (133 наименования). Диссертация содержит 3 таблицы, 27 схем и 8 рисунков (95 схем и 4 рисунка в литературном обзоре).

**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 РНФ № 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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

**Первая глава** (литературный обзор) содержит обзор современного состояния исследований в области синтеза трехчленных циклических борорганических соединений – бориранов и бориренов, изучению их структуры, механизмов образования и аспектов применения.

**Вторая глава** (обсуждение результатов) начинается с раздела, связанного с разработкой метода синтеза 1-хлор-2-замещенных бориранов реакцией  $\alpha$ -олефинов с  $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ , катализируемой  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ . Во второй части исследовано катализируемое  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  взаимодействие  $\alpha$ -олефинов с  $\text{VF}_3 \cdot \text{TGF}$ , приводящее к образованию 1-фторбориранов. В третьем разделе представлено квантовохимическое исследование

механизма трансметаллирования титанацклопропановых интермедиатов с помощью  $\text{BCl}_3$  методом DFT с целью обоснования механизма реакции каталитического циклоборирования  $\alpha$ -олефинов в реакциях с хлоридом бора в присутствии каталитической системы  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$ . В четвертом разделе изучены реакции циклоборирования олефинов с помощью  $\text{RBCl}_2$  ( $\text{R} = \text{Ar}, \text{Alk}, \text{cyclo-Alk}$ ), катализируемые  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ , с получением 1-фенил(алкил,циклоалкил)бориранов. В пятой части представлены результаты исследования реакции  $\alpha$ -олефинов с аминодихлорборанами ( $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$ ,  $n\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$ ), катализируемой  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ .

**Третья глава** (экспериментальная часть) содержит методики синтеза и ЯМР данные 1-хлор(фтор-, гидрокси-, арил-, алкил-, циклоалкил-)бориранов, алкенилборанов, дициклоалкилборанатов, методику проведения квантовохимических расчетов.

### 1. Циклоборирование $\alpha$ -олефинов с помощью $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ , катализируемое $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$

Для реализации запланированной программы исследований нами была выдвинута идея о возможности одnoreакторного получения борацклопропанов – бориранов путем взаимодействия  $\alpha$ -олефинов с  $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$  под действием катализатора  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  в присутствии металлического магния (акцептор ионов хлора). Опираясь на ранее полученные результаты по каталитическому циклоалюминированию  $\alpha$ -олефинов и ацетиленов с помощью  $\text{EtAlCl}_2$  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  $\text{BCl}_3$ , приведет к соответствующим бориранам **2** (Схема 1).

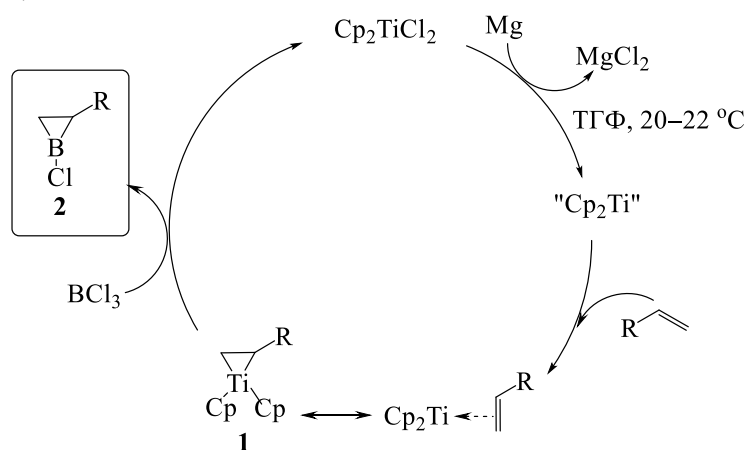


Схема 1

В качестве модельной реакции выбрано взаимодействие окт-1-ена с  $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$  в присутствии каталитических количеств  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  и Mg. В результате реакции получен 1-хлор-2-гексилбориран **3** (Схема 2), который идентифицирован методом мультаядерной  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$  ЯМР спектроскопии.

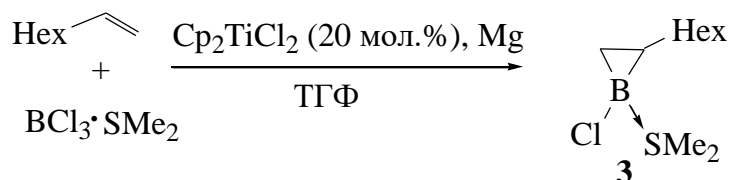
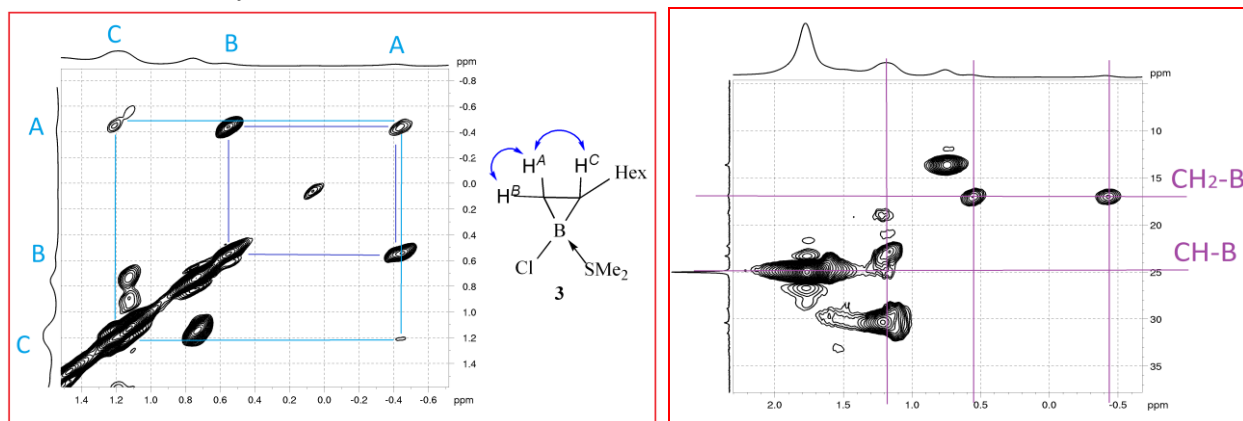


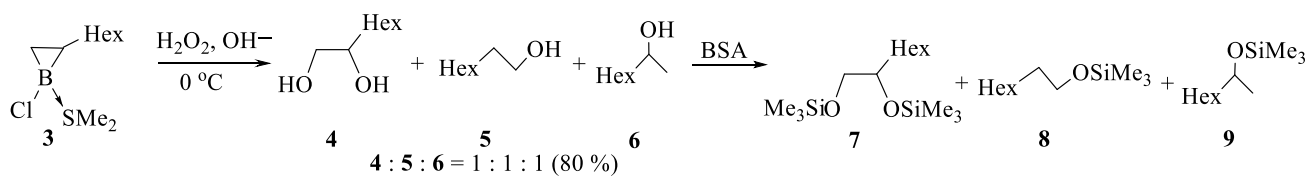
Схема 2

Метиленовые протоны бориранового цикла являются диастереотопными за счет хирального центра  $C^2$  и различие значений химических сдвигов достигает  $\Delta$  1.01 м.д. [ $\delta(C^3H^a)$  -0.45 м.д.,  $\delta(C^3H^b)$  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 борадипропана при  $\delta(C^2H)$  1.20 м.д. [ $\delta(C^2H)$  24.90 м.д.] (Рисунок 1). 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 борадипропан **3** представляет собой комплекс с  $SMe_2$ , сигналы метильных групп которого в спектрах ЯМР  $^{13}C$  и  $^1H$  наблюдаются при  $\delta_C(S(CH_3)_2) = 17.40$  м.д. и  $\delta_H(S(CH_3)_2) = 1.28$  м.д., соответственно. Сигнал атома бора в спектре ЯМР  $^{11}B$  проявляется в области тетраординированных соединений бора при  $\delta_B$  2.54 м.д. 1-Хлор-2-гексилбориран **3** устойчив в растворе в инертной атмосфере 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 во время нагревания под действием рентгеновского облучения.

Рисунок 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 (Схема 3). Спирты **4–6** выделены методом колоночной хроматографии с общим выходом ~80%. Для идентификации спиртов методом масс-спектрометрии продукты окисления **4–6** превращали в триметилсилильные эфиры **7–9** с помощью бис-триметилсилилацетамида (BSA).





BSA – бис-триметилсилилацетамид

Схема 3

Наряду с 1-хлор-2-гексилборираном **3** идентифицирован побочный продукт 2-хлор-1,2-оксаборинан **10** (Рисунок 2), который образуется в результате взаимодействия  $\text{BCl}_3$  с тетрагидрофураном. Образование подобных продуктов известно<sup>1</sup>.

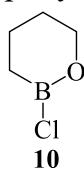


Рисунок 2 – Структура 2-хлор-1,2-оксаборинана **10**.

С целью изучения влияния природы растворителя на выход целевых бориранов, а также разработки оптимальных условий проведения реакции исследовано взаимодействие окт-1-ена с  $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$  в присутствии  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  в различных растворителях. Установлено, что реакция проходит только в тетрагидрофуране. В других эфирных растворителях ( $\text{Et}_2\text{O}$ , 1,4-диоксан), алифатических (гексан, циклогексан), ароматических (толуол, бензол), а также хлористом метиле реакция не идет.

В разработанных условиях ( $\alpha$ -олефин :  $[\text{B}]$  :  $\text{Mg}$  :  $[\text{Ti}] = 1 : 2 : 1 : 0.2$ , ТГФ, 14 ч, (20–22 °С) получены 1-хлорборираны **11a–c**, **12** при циклоборировании таких  $\alpha$ -олефинов как гекс-1-ен, дец-1-ен, аллилбензол, стирол (Схема 4).

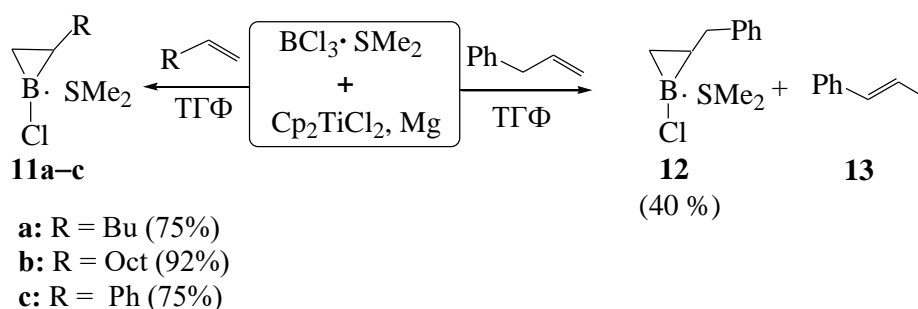


Схема 4

Реакция аллилбензола с  $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$  сопровождается образованием, наряду с целевым 2-бензил-1-хлорборираном **12**, продукта изомеризации исходного аллилбензола – 1-фенилпропена **13** в соотношении 2:3, соответственно (Схема 4). В присутствии комплексов титана  $\alpha$ -олефины склонны к изомеризации<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Eisch J. J. Di- $\pi$ -methane-like photorearrangements of  $\alpha,\beta$ -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.

<sup>2</sup>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.

С целью замены атома галогена в 1-хлорбориранах на гидроксильную группу в соответствии с методикой<sup>3</sup> проведен гидролиз 1-хлорбориранов **3**, **11b** с получением бориран-1-олов **14a,b** (Схема 5), что является дополнительным доказательством структуры 1-хлорбориранов. Сигналы атомов бора для бориран-1-олов **14a** и **14b** в спектрах ЯМР <sup>11</sup>B проявляются единственным пиком при  $\delta_B$  32.14 и  $\delta_B$  32.12 м.д. соответственно.

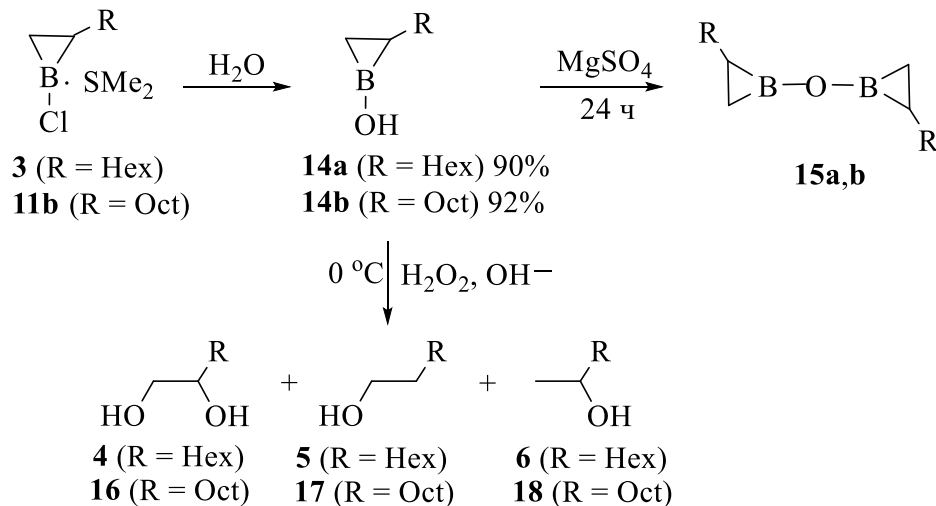


Схема 5

Обнаружено, что 1-гидроксиборираны **14a,b** при комнатной температуре частично превращаются в ангидриды (B-O-B) **15a,b**. При выдерживании соединений **14a,b** над безводным MgSO<sub>4</sub> в течение 24 ч происходит практически полная трансформация в ангидриды **15a,b**. Окислением бориран-1-олов **14a,b** с помощью H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaOH получены диолы **4**, **16** и моноолы **5**, **17**, **6**, **18** (Схема 5).

Таким образом, впервые осуществлено циклоборирование  $\alpha$ -олефинов с помощью BCl<sub>3</sub>·SMe<sub>2</sub> в ТГФ под действием катализатора Cr<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> 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 бороновой кислоты – 1-гидроксиборираны.

## 2. Циклоборирование $\alpha$ -олефинов с помощью VF<sub>3</sub>·ТГФ, катализируемое Cr<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>

С целью изучения влияния структуры исходных галогенидов бора на образование бориранов, а также получения бориранов, содержащих другие галогены при атоме бора, изучено взаимодействие  $\alpha$ -олефинов с VF<sub>3</sub>·ТГФ под действием катализатора Cr<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>. Установлено, что при взаимодействии окт-1-ена с VF<sub>3</sub>·ТГФ в присутствии катализатора Cr<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> и Mg в разработанных условиях (окт-1-ен : VF<sub>3</sub>·ТГФ : Mg : [Ti] = 1 : 4 : 2 : 0.2, ТГФ, 20–22 °С, 14 ч) образуется борорганическое соединение **19** (Схема 6), которое выделено методом перегонки при пониженном давлении в виде бесцветной дымящейся на воздухе жидкости, устойчивой в инертной атмосфере в течение нескольких недель. Соединение **19** идентифицировали с помощью мультядерной <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>11</sup>B, <sup>19</sup>F ЯМР спектроскопии. В спектрах ЯМР <sup>13</sup>C и <sup>1</sup>H продукта реакции **19** зафиксированы сигналы

<sup>3</sup> 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.

гексильного заместителя за исключением сигналов группы  $\text{CH}_2\text{-B-CH}$ , непосредственно связанных с квадрупольным атомом бора. Данные сигналы не детектируются в шкале времени ЯМР при наблюдении ядер  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$ , что обусловлено спин-спиновым взаимодействием углерод-бор, величиной этого спин-спинового взаимодействия и скоростью квадрупольной релаксации ядер бора  $^{11}\text{B}$  при комнатной температуре<sup>4</sup>. При более низких температурах (210К–298К) спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  еще менее информативны из-за сильного уширения всех сигналов.

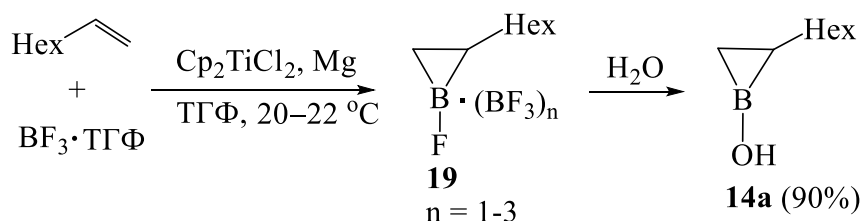


Схема 6

В ЯМР спектре  $^{11}\text{B}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) соединения **19** наблюдаются сигналы атома бора при  $\delta_{\text{B}} -1.28$ , а также  $\delta_{\text{B}} -0.01$  м.д., характерный для  $\text{BF}_3$ . В спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  сигналы при  $\delta_{\text{F}} -151.5$  м.д. и  $\delta_{\text{F}} -155.33$  м.д. отнесены к 1-фтор-2-гексилборирану **19** и  $\text{BF}_3$  соответственно. Полагаем, что 1-фтор-2-гексилбориран **19** представляет собой ассоциат с молекулами трифторида бора  $\mathbf{19} \cdot (\text{BF}_3)_n$ , где  $n = 1-3$  согласно соотношению интегральных интенсивностей соответствующих пиков в спектрах ЯМР  $^{11}\text{B}$  и  $^{19}\text{F}$ . Подобные ассоциаты образуются вследствие наличия в молекуле полярной связи  $\text{B-F}$ , что ранее описано в работах Кёстера<sup>5</sup>. В связи с тем, что продукт **19** представляет собой ассоциат ( $n=1-3$ ), его выход (90%) определяли по выходу продукта трансформации (**14a**).

Следует отметить, что в реакцию с  $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$  вовлекаются такие алифатические  $\alpha$ -олефины как гекс-1-ен, окт-1-ен, нон-1-ен, дец-1-ен, додец-1-ен и тетрадец-1-ен с образованием 1-фторбориранов **20a-f** (45–65 %) (Схема 7).

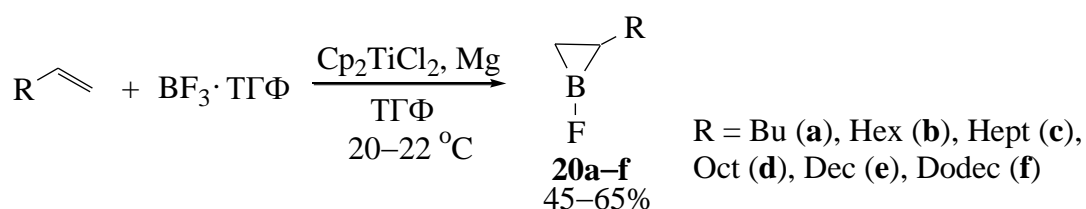


Схема 7

При вовлечении в реакцию с  $\alpha$ -олефинами  $\text{BBr}_3$  или  $\text{BI}_3$  борираны не образуются, поскольку эти галогениды бора взаимодействуют в первую очередь с молекулой растворителя (ТГФ). Так, бромид бора в условиях реакции образует 2-бром-1,2-оксаборинан **21** (Рисунок 3). Йодид бора трансформирует ТГФ до 1,4-дииодбутана **22**.

<sup>4</sup> 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.

<sup>5</sup> 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.

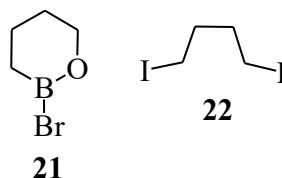


Рисунок 3 – Продукты взаимодействия  $\text{BBr}_3$  и  $\text{BI}_3$  с ТГФ в условиях реакции циклоборирования.

Таким образом, катализируемое  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  циклоборирование алифатических  $\alpha$ -олефинов также может быть успешно осуществлено с использованием  $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$  в тетрагидрофуране с получением ранее неописанных 1-фторбориранов, которые аналогично 1-хлорбориранам можно превратить в производные бориновой кислоты (1-гидроксидборираны).

### 3. DFT-исследование механизма реакции переметаллирования титанацклопропана хлоридом бора как ключевой стадии циклоборирования $\alpha$ -олефинов хлоридом бора, катализируемого $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$

Согласно предполагаемой нами схеме механизма реакции циклоборирования  $\alpha$ -олефинов (Схема 1), на первом этапе реакции в системе  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}/\text{ТГФ}$  образуется координационно-ненасыщенный титанацен  $\text{Cr}_2\text{Ti}^{2+}$ , который координирует молекулу  $\alpha$ -олефина с образованием промежуточного титанацклопропана<sup>6</sup>. На следующем этапе предполагается процесс замены атома титана в титанацклопропане на атом бора с помощью  $\text{BCl}_3$ , механизм которого до начала наших исследований в литературе не обсуждался.

Для теоретического обоснования предполагаемого механизма замены атома Тi титанацклопропана на атом В проведены расчёты теплового эффекта и других энергетических характеристик (свободной энергии Гиббса и энтропии) возможных маршрутов модельной реакции переметаллирования титанацклопропана трихлоридом бора методом PBE/3z), реализованным в программе PRIRODA 6.0<sup>7</sup>.

Рассмотрены три стадии реакции переметаллирования: раскрытие цикла, переметаллирование до борсодержащих продуктов и рециклизация с образованием бориранов (Схема 8). В зависимости от того, с какой стороны переметаллирующий реагент  $\text{BCl}_3$  атакует титанацклопропан, внедрение  $\text{BCl}_3$  по связи Тi–С может проходить как по маршруту **а**, так и по маршруту **б**.

<sup>6</sup> 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.

<sup>7</sup> 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.

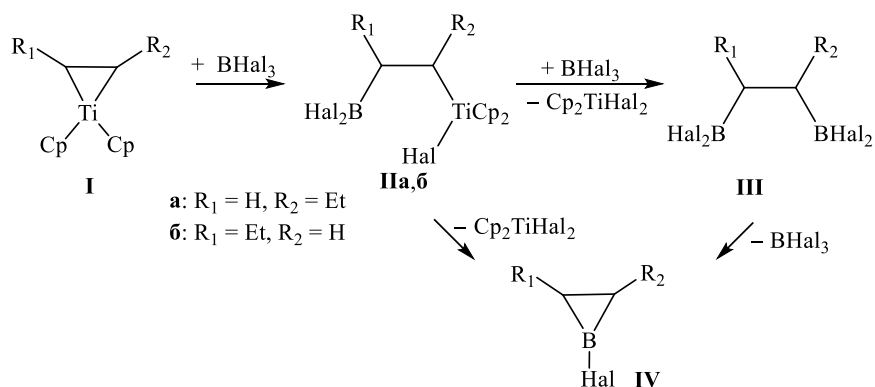


Схема 8

Рассматривалось два альтернативных варианта трансформации, а именно одностадийная трансформации **II<sub>a,b</sub>**→**IV** и двухстадийная трансформации **II<sub>a,b</sub>** → **III** → **IV**. Согласно второму варианту при взаимодействии бифункционального интермедиата **II** со второй молекулой  $\text{BHal}_3$  бориран **IV** должен образоваться в результате рециклизации 1,2-диборана **III**.

На схеме 9 и энергетической диаграмме (Рисунок 4) представлены результаты расчетов поверхности потенциальной энергии реакции переметаллирования титанацклопропана с использованием реагента  $\text{BCl}_3$  по предполагаемым схемам превращений.



Рисунок 4 – Энергетическая диаграмма реакции переметаллирования 2-этил-титанацклопропана **I** реагентом  $\text{BCl}_3$

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

На первой элементарной стадии образуется промежуточное соединение **V** (Рисунок 4), в 1-м и 2-м положениях которого находятся фрагменты « $\text{Cp}_2\text{TiCl}$ » и « $\text{BCl}_2$ ». Поскольку рассчитанное расстояние между атомами  $\text{B}$  и  $\text{Cl}$  в промежуточном соединении **V** преобладает над расстоянием ковалентной связи  $\text{B}-\text{Cl}$  ( $d_{\text{расч}} = 1.78 \text{ \AA}$ ), очевидно, что его структура ациклическая. При этом достаточно близкое расстояние между двумя реакционными центрами « $\text{Cp}_2\text{TiCl}$ » и « $\text{BCl}_2$ » в комплексе **V** способствует внутримолекулярной перегруппировке вследствие обмена лигандами между  $\text{Ti}$  и  $\text{B}$  и

образованию интермедиата **VI**, что подтверждается величиной барьера ( $\Delta G_{298}^{\ddagger} = 19.4$  ккал/моль) при комнатной температуре. В результате последующего восстановления катализатора  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  за счет диссоциации связи B–Cl интермедиата **VI** образуется 1-хлор-2-этилбориран **VII** (Схема 9).

Кроме того, энергетические характеристики внутримолекулярного обмена между вышеуказанными сближенными в пространстве титан- и борсодержащими фрагментами в составе интермедиата **VI** позволяют предположить, что в качестве борных реагентов могут быть использованы не только тригалогениды бора, но и замещенные дихлорбораны  $\text{RBCl}_2$  ( $\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}$ ), которые также должны переметаллировать титациклопропан **I** в соответствующий борациклопропан.

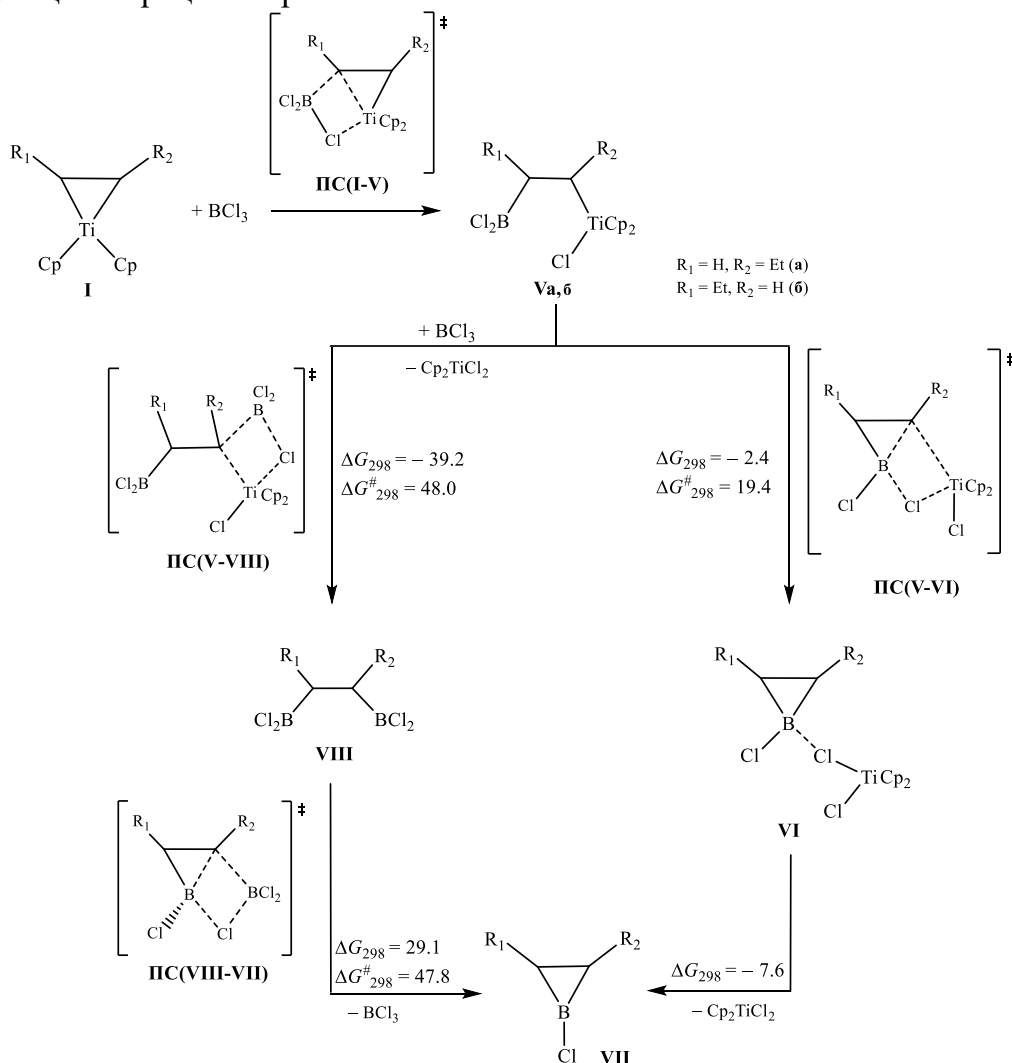


Схема 9

Исследование альтернативного пути образования вышеуказанного 1-хлор-2-этилборирана **VII** через диборан **VIII** ( $\text{Va} \rightarrow \text{VIII} \rightarrow \text{VII}$ , схема 9) по маршруту **a** показало достаточно высокие барьеры. Так, на стадию замены атома Ti на второй атом B ( $\text{Va} \rightarrow \text{VIII}$ ) необходимо 48 ккал/моль, и столько же на стадию рециклизации диборана **VIII** ( $\text{VIII} \rightarrow \text{VII}$ ), причем последняя, согласно расчетам, является энергетически невыгодным процессом ( $\Delta G_{298} = 29.1$  ккал/моль). Приведенные выше расчеты соответствуют предложенному механизму реакции переметаллирования, который предполагает образование исключительно циклического продукта (борирана).

Таким образом, впервые предложен двухстадийный механизм замены атома переходного металла в титанацклопропане на атом бора. На первой стадии реагент  $\text{BCl}_3$  атакует титанацклопропан 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 Ti в бифункциональном промежуточном комплексе V.

#### 4. Катализируемое $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ циклоборирование олефинов с помощью $\text{RBCl}_2$ ( $\text{R} = \text{Ar}$ , $\text{Alk}$ , *cyclo-Alk*)

Как было указано выше, на основании теоретически обоснованного механизма реакции циклоборирования  $\alpha$ -олефинов нами сделано предположение, что реагентами циклоборирования наряду с  $\text{BCl}_3$  могут быть также арил(алкил)дихлорбораны. С целью подтверждения данной гипотезы мы исследовали взаимодействие  $\text{PhBCl}_2$  с  $\alpha$ -олефинами в присутствии катализатора  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  и Mg. Показано, что  $\text{PhBCl}_2$  успешно вовлекается в реакцию циклоборирования  $\alpha$ -олефинов с образованием 1-фенил-2-алкил(арил)бориранов **23a–g** (Схема 10).

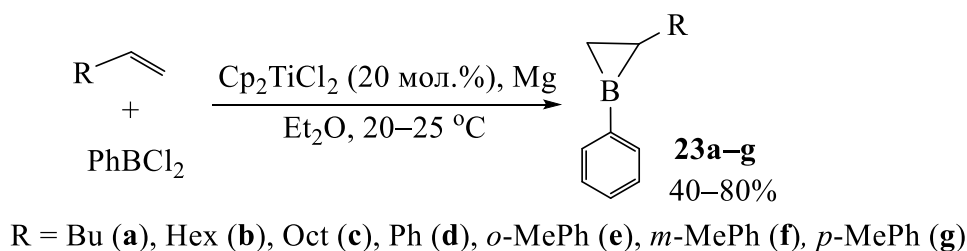


Схема 10

1-Фенилборираны **23a–g** термически нестабильны, поскольку в процессе возгонки разрушаются. Для стабилизации 1-фенилбориранов **23a–g** мы добавляли в реакционную массу эквимольное количество пиридина и перегоняли. Мы оценили термодинамическую возможность образования комплекса 1-фенил-2-этилборирана **23b** с молекулой пиридина сравнением рассчитанных энергий Гиббса комплекса и исходных молекул (PBE/3z, PRIRODA 6.0). Оказалось, что образование комплекса с пиридином термодинамически возможно, так как  $\Delta G = -13.2$  ккал/моль. Однако из-за низкой прочности комплекса  $(\mathbf{23b}) \cdot \text{Py}$  в условиях термической возгонки пиридиновый комплекс разрушался с образованием свободного от молекул пиридина борирана **23b**.

1-Фенилборираны **23a–g** идентифицированы на основе анализа спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$ . В спектре ЯМР  $^{11}\text{B}$  выделенного в индивидуальном виде борирана **23b** зафиксирован уширенный сигнал при 30.29 м.д., который находится в более слабом поле по сравнению с сигналами атома бора для 1-хлор(фтор)-2-замещенных бориранов, идентифицированных в составе комплексов с  $\text{SMe}_2$  ( $\delta \sim 2$  м.д.) или  $\text{BF}_3$  ( $\delta \sim -1$  м.д.).

В масс-спектре 1-фенил-2-октилборирана **23c** пик молекулярного иона отсутствует, но обнаружены пики молекулярных ионов с  $m/z$  259, 260, 261, которые соответствуют предполагаемым структурам окисленных борорганических соединений А или В (Рисунок

5). Кроме того, зафиксированы пики, характерные для деканола-1 ( $m/z$  158) и фенола ( $m/z$  94).

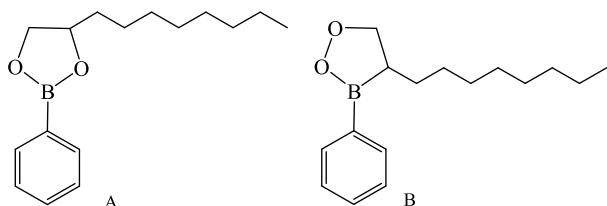


Рисунок 5 – Предполагаемые структуры борорганических соединений А и В.

С целью изучения влияния структуры исходных дихлорборанов на выход и селективность образования целевых замещенных бориранов были синтезированы алкилдихлорбораны ( $\text{EtBCl}_2$ ,  $n\text{-PentBCl}_2$ ,  $n\text{-HexBCl}_2$ ), арилалкилдихлорбораны ( $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{BCl}_2$ ,  $\text{Naphth}(\text{CH}_2)_2\text{BCl}_2$ ), а также циклоалкилдихлорбораны ( $\text{cyclo-Oct}$ ,  $\text{NorbBCl}_2$ ) и испытаны в реакциях циклоборирования  $\alpha$ -олефинов. Установлено, что при взаимодействии  $\alpha$ -олефинов (окт-1-ен, дец-1-ен) с алкилдихлорборанами ( $\text{EtBCl}_2$ ,  $\text{PentBCl}_2$ ,  $\text{HexBCl}_2$ ) в условиях ( $\alpha$ -олефин:  $[\text{B}]$ :  $[\text{Mg}]$ :  $[\text{Ti}] = 1 : 1.2 : 2 : 0.2$ , ТГФ,  $50\text{ }^\circ\text{C}$  5 ч, затем  $20\text{--}22\text{ }^\circ\text{C}$  16 ч) образуются 1,2-диалкилборираны **24a-e** с выходом 67–82%, которые были выделены в индивидуальном виде с помощью вакуумной перегонки и идентифицированы спектральными и химическими методами (Схема 11).

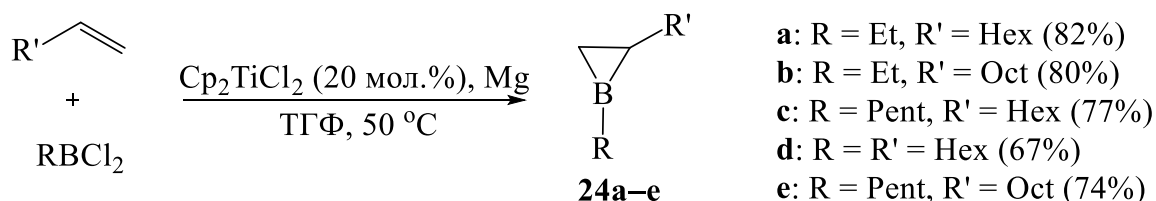


Схема 11

В отличие от катализируемого  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  циклоборирования  $\alpha$ -олефинов с применением в качестве борных реагентов  $\text{PhBCl}_2$ , а также  $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$  и  $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ , 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  $\alpha$ -олефинов даже при нагревании ( $50\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ ). 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  $\text{BCl}_3$ . 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 **25** и экзонорборнилдихлорборан **26**, которые успешно вступают в катализируемую  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  реакцию циклоборирования  $\alpha$ -олефинов с образованием 2-алкил-1-циклооктил(норборнил)бориранов **27a,b** и **28a,b** (Схема 12). Структура выделенных с



помощью вакуумной перегонки бориранов **27a,b** доказана с помощью мультаядерной ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$   $^{11}\text{B}$  спектроскопии.

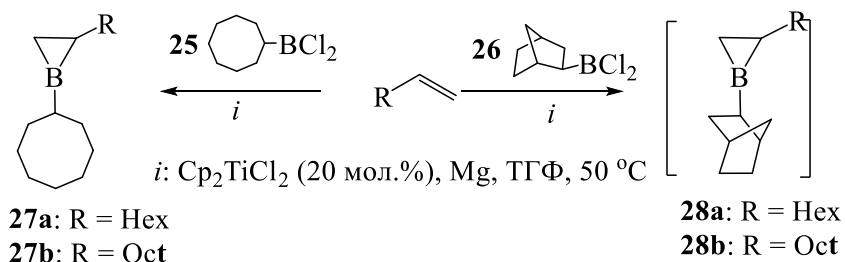


Схема 12

Однако в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  ожидаемых бориранов **28a,b** наблюдаются сигналы третичного атома углерода норборнанового каркаса при  $\delta_{\text{с}}$  74 м.д., свидетельствующих о внедрении атома кислорода по связи В–С(norbornyl) при сохранении бора циклопропанового фрагмента. В результате с помощью вакуумной перегонки были выделены и идентифицированы 1-(бицикло[2.2.1]гепт-2-илокси)-2-алкилборираны **29a,b** (Рисунок 6).

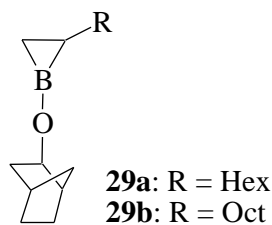


Рисунок 6 – Структура 1-(бицикло[2.2.1]гепт-2-илокси)-2-алкилбориранов **29a,b**

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  $\text{RBCl}_2$  (R = Et, *n*-Pent) в присутствии катализатора  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  в условиях, разработанных для синтеза 1,2-диалкилбориранов (олефин: [B]: Mg: [Ti] = 1 : 2 : 2 : 0,2, ТГФ, 50 °C 5ч, затем ~ 20–22 °C, 16 ч). Можно предположить, что эти реакции позволят получить аннелированные борираны **30** и **31** (Рисунок 7). Однако идентифицировать ожидаемые борираны не удалось.

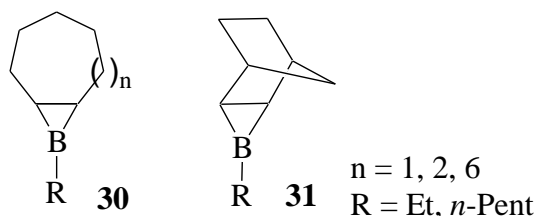


Рисунок 7 – Предполагаемые структуры аннелированных бориранов **30, 31**.

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  образцов реакционных масс, полученных по завершении реакций  $\text{EtBCl}_2$  с циклическими олефинами, вместо ожидаемых сигналов аннелированных структур **30, 31** (Рисунок 7), зафиксированы уширенные сигналы в области 69–75 м.д., свидетельствующие о внедрении атома кислорода по связи В–С образовавшихся борорганических соединений. Предположили, что добавление воды к реакционным массам

будет способствовать полному превращению в кислородсодержащие борорганические соединения. Действительно, анализ спектров ЯМР полученных соединений после гидролиза позволил идентифицировать смесь эфиров бороновой кислоты **32a,b** и **33a,b**, **34a,b** и **35a,b**, **36a**, **37a** и **38a,b**, **39a,b** (Схема 13).

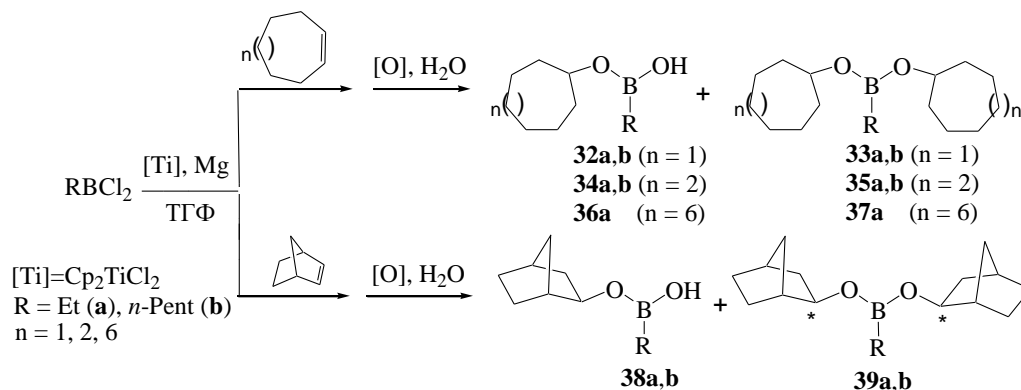


Схема 13

Методом вакуумной перегонки выделены исключительно диэфиры – дициклоалкил(алкил)боронаты **33a,b**, **35a,b**, **37a** и **39a,b** (52–96%). 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  $^1\text{H}$  соединений **33a,b**, **35a,b**, **37a** и **39a,b**. Следует отметить, что в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  для дибисцикло[2.2.1]гепт-2-илалкилборонатов **39a,b** наблюдается диастереомерное расщепление ряда сигналов за счет наличия двух асимметрических центров в структуре.

Эфиры бороновой кислоты **33a,b**, **35a,b**, **37a** и **39a,b** являются продуктами конденсации соединений **32a,b**, **34a,b**, **36a** и **38a,b**. Предполагаемый путь образования этих боронатов приведен на схеме 14 на примере трансформации соединений **34a,b** в дициклооктилалкилборонаты **35a,b**.

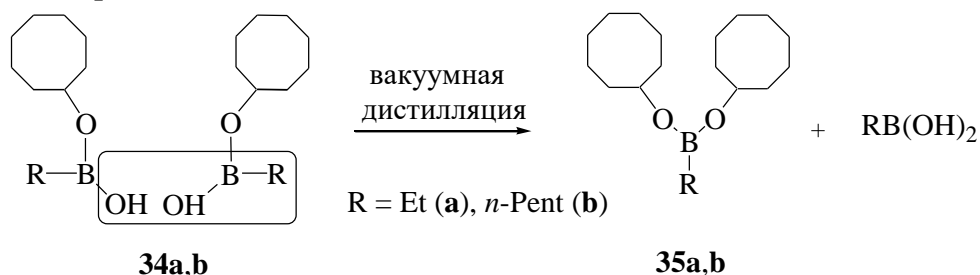


Схема 14

Очевидно, что предшественниками производных бороновой кислоты **32a,b**, **34a,b**, **36a** и **38a,b** являются бораны **40a,b**, **41a,b**, **42a** и **43a,b** (Схема 15), которые в результате автоокисления<sup>8</sup> и гидролиза<sup>3,9</sup> в условиях реакции трансформируются в соответствующие боронаты.

<sup>8</sup> 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.

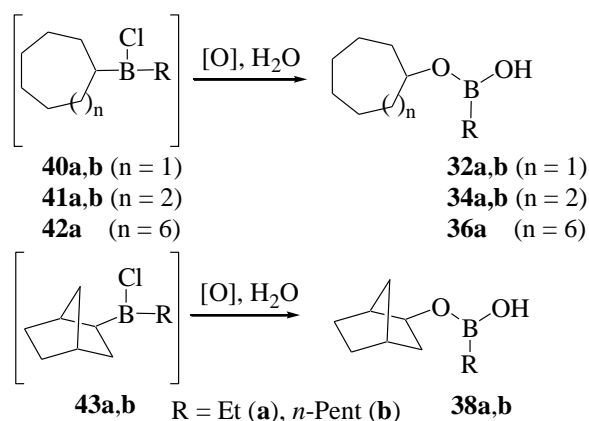


Схема 15

Одновременно осуществлены теоретические расчеты термодинамических и активационных параметров реакции трансметаллирования титанацклопропанового интермедиата как ключевой стадии модельной реакции между циклогептенем и  $\text{EtBCl}_2$  в присутствии катализатора  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  (Схема 16). Согласно расчетам (Таблица 1), 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), в связи с чем ключевая стадия – трансметаллирование титанацклопропана в борацклопропан, не реализуется для циклических олефинов.

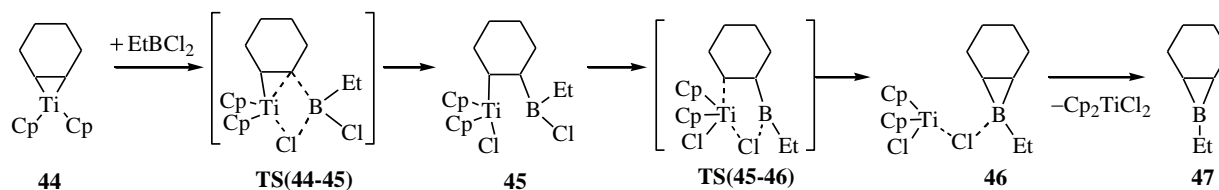


Схема 16

Таблица 1. Рассчитанные термодинамические и активационные параметры трансметаллирования титанацклопропанового интермедиата **44** с помощью  $\text{EtBCl}_2$  ( $H$ ,  $G$  [ккал/моль],  $S$  [кал/моль·К]).

Реакция	$\Delta H$	$\Delta G$	$\Delta S$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$
<b>44</b> + $\text{EtBCl}_2 \rightarrow$ <b>45</b>	-31,4	-17,8	-45,5	7,4	21,7	-48,0
<b>45</b> $\rightarrow$ <b>46</b>	23,4	21,4	6,8	36,9	38,5	-5,3
<b>46</b> $\rightarrow$ <b>47</b> + $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$	-0,6	-13,8	44,5			

Полагаем, что в реакции между алкилдихлорборанами и циклическими олефинами участвуют каталитически активные гидридные Ti-содержащие интермедиаты, приводящие

<sup>9</sup> 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. – DOI 10.1021/ja00423a026 / H. C. Brown, N. Ravindran // J. Am. Chem. Soc. – 1976. – V. 98, Is. 7. – P. 1798–1806.

к продуктам гидроборирования **40a,b**, **41a,b**, **42a** и **43a,b**. Образование гидридных комплексов титана в системе  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}/\text{ТГФ}$  известно.<sup>10</sup>

Таким образом, показано, что в условиях реакции циклоборирования непредельных соединений с помощью  $\text{RBCl}_2$  (R – алкил-, арил-) ациклические  $\alpha$ -олефины образуют борираны, в то время как циклические олефины в тех же условиях – продукты гидроборирования (циклоакил(хлор)бораны).

### 5. Катализируемое $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ взаимодействие $\alpha$ -олефинов с аминодихлорборанами

В продолжение исследования влияния природы заместителя при атоме бора в исходных дихлорборанах  $\text{RBCl}_2$  в реакциях циклоборирования олефинов изучено взаимодействие ароматических и алифатических  $\alpha$ -олефинов с дихлорборанами, содержащими в своей структуре атом азота –  $\text{R}_2\text{NBCl}_2$  (R = *i*-Pr, *n*-Pr). Эксперименты показали, что при взаимодействии диизопропилдихлораминоборана  $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$  с ароматическими  $\alpha$ -олефинами в условиях реакции циклоборирования ( $\alpha$ -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*-аминоборираны), а вместо этого селективно образуются *транс*-1-алкенилбораны **48a–d** (Схема 17).

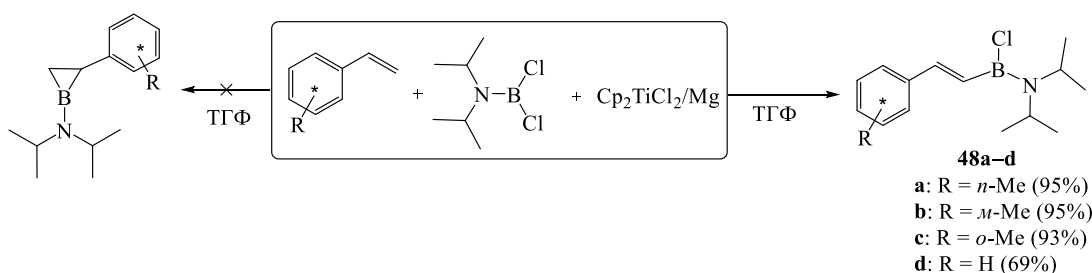


Схема 17

Реакция боририрования ароматических  $\alpha$ -олефинов, катализируемая  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ , проходит стереоспецифично с образованием исключительно *транс*-изомера, что было установлено на основе анализа спектров ЯМР  $^1\text{H}$ . Так, например, для 1-алкенилборана **48a**, полученного на основе *пара*-метилстирола, величина вицинальной константы спин-спинового взаимодействия протонов двойной связи  $\text{CH}=\text{CH}-\text{B}$  [ $\delta_{\text{H}}$  6.79 м.д (дд)] составляет  $^3J = 17.4$  Гц.

Следует отметить, что метиновые протоны двух *N*-изопропильных групп 1-алкенилборана **48a** являются магнитно-неэквивалентными. Они проявляются двумя хорошо разрешенными гептетами при  $\delta_{\text{H}}$  3.40 м.д. и  $\delta_{\text{H}}$  4.16 м.д. ( $\Delta\delta$  0.76 м.д.), что свидетельствует об отсутствии инверсии при атоме азота вследствие наличия сопряжения

<sup>10</sup> 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.

B–N связи. В спектре ЯМР  $^{11}\text{B}$  наблюдается сигнала атома бора  $\delta_{\text{B}} = 37.0$  м.д., характерный для 1-алкенилборанов(диизопропиламино)боранов<sup>11</sup>.

С целью изучения влияния природы исходных  $\alpha$ -олефинов на направление реакции в Ti-катализируемое взаимодействие с  $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$  вовлечены алифатические  $\alpha$ -олефины (окт-1-ен и дец-1-ен). Установлено, что алифатические  $\alpha$ -олефины в отличие от ароматических вовлекаются в реакцию борилирования не столь селективно. Анализ спектра ЯМР  $^{11}\text{B}$  реакционной массы после окончания реакции указанных  $\alpha$ -олефинов с  $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$  под действием катализатора  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  показал, что наряду с сигналом  $\delta_{\text{B}} \sim 37.0$  м.д., характеризующим 1-алкенилборан [ $\delta_{\text{B}} 37.1$  для **49a**,  $\delta_{\text{B}} 36.8$  для **49b** (Схема 18)], наблюдается второй сигнал при  $\delta_{\text{B}} 42.1$ , соответствующий продукту гидроборирувания (**50a,b**).

Таким образом, при использовании в качестве исходных мономеров алифатических  $\alpha$ -олефинов в данной реакции образуются продукты борилирования **49a,b** и гидроборирувания **50a,b** в соотношении 2:3 с общим выходом до 90% (Схема 18). Спектральные отнесения для **49a**, **50a** и **49b**, **50b** были выполнены из полученных после ректификации фракций, состоящих из смеси продуктов борилирования и гидроборирувания, обогащенных одним из соединений.

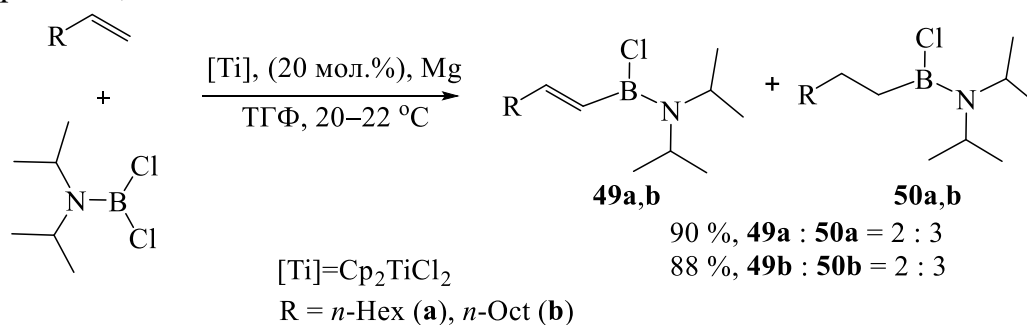


Схема 18

С учетом имеющихся в литературе данных<sup>12</sup>, а также собственных экспериментальных результатов формирование продуктов борилирования и гидроборирувания в реакциях  $\alpha$ -олефинов с  $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$  можно представить следующим образом (Схема 19). На первой стадии происходит восстановление координационно-ненасыщенного  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  до « $\text{Cr}_2\text{Ti}$ » под действием магния. На следующей стадии  $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$  взаимодействует с « $\text{Cr}_2\text{Ti}$ » с разрывом B–Cl связи, давая комплекс **51**. В результате внедрения  $\alpha$ -олефина по связи Ti–B комплекса **51** формируется комплекс **52**. Далее в результате  $\beta$ -гидридного переноса образуется гидридный комплекс титана **53** и 1-алкенилбораны (**48a–d**, **49a,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 **51** (путь А). Образовавшийся в ходе реакции

<sup>11</sup> 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.

<sup>12</sup> 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. LI. 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.

гидридный комплекс титана **53** также реагирует с исходным  $\alpha$ -олефином, превращаясь в комплекс **54**, переметаллирование которого реагентом  $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$  дает продукты гидроборирования **50a,b** с одновременной регенерацией катализатора  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ .

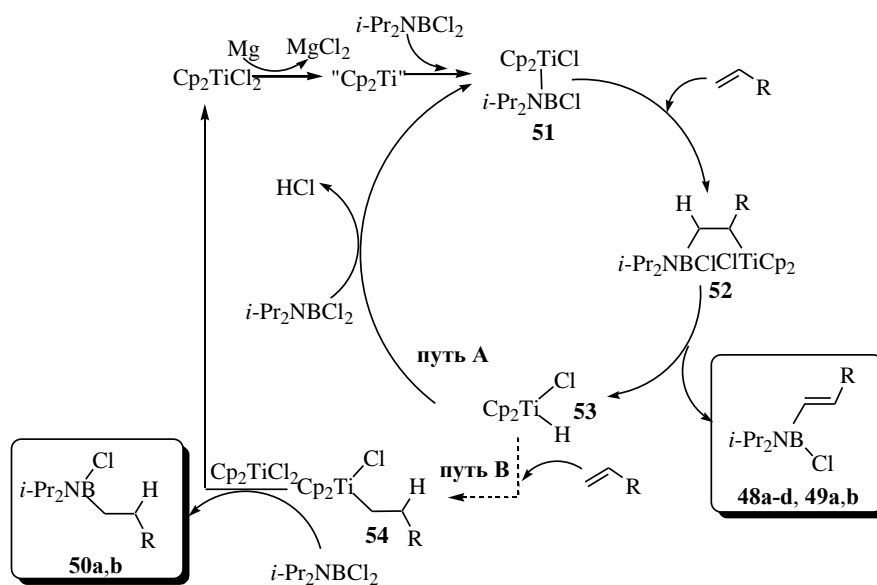


Схема 19

Однако образование в случае алифатических  $\alpha$ -олефинов смеси продуктов боририрования 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  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$  с участием молекулы ТГФ<sup>10</sup>.

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

Обнаруженное направление взаимодействия  $\alpha$ -олефинов с аминодихлорборанами  $\text{R}_2\text{NBCl}_2$  – реакция боририрования открывает новый путь к синтезу 1-алкенилборанов, являющихся полезными интермедиатами в синтетической органической и медицинской химии, а также эффективными строительными блоками в синтезе новых  $\pi$ -сопряженных борсодержащих систем при создании фотофизических и электронных устройств.

### Заключение

Выполнена программа фундаментальных исследований по разработке нового одnoreакторного каталитического метода синтеза трехчленных циклических борорганических соединений – бориранов, основанного на взаимодействии  $\alpha$ -олефинов с галогенидами бора под действием катализатора  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ .

На хемоселективность катализируемой  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  реакции  $\alpha$ -олефинов с дихлорборанами  $\text{RBCl}_2$  оказывает влияние природа заместителя R. В разработанных для циклобोरирования условиях катализируемая  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  реакция  $\alpha$ -олефинов с  $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$  приводит к продуктам боририрования (или смеси продуктов боририрования и гидроборирования), в то время как алкил(циклоалкил-, арил-)дихлорбораны  $\text{RBCl}_2$  ( $\text{R} = \text{Ar}, \text{Alk}, \text{cyclo-Alk}$ ) в тех же условиях образуют исключительно борираны.

### Выводы

1. Впервые осуществлено прямое циклоборирование  $\alpha$ -олефинов с помощью  $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$  в присутствии катализатора  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  и Mg (акцептора ионов галогена) с получением ранее неописанных 1-хлор-2-замещенных бориранов в составе комплекса с  $\text{SMe}_2$ .
2. Осуществлено катализируемое  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  циклоборирование алифатических  $\alpha$ -олефинов с помощью  $\text{VF}_3 \cdot \text{TGF}$  с получением труднодоступных 1-фтор-2-замещенных бориранов в виде комплексов с  $\text{VF}_3$ . На основе 1-хлор(фтор)бориранов получены ранее неописанные 1-гидроксидоборираны.
3. Предложен механизм катализируемой  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  реакции циклоборирования  $\alpha$ -олефинов галогенидами бора на основе квантовохимического моделирования ключевой стадии взаимодействия  $\alpha$ -олефинов с  $\text{BCl}_3$  (а именно, переметаллирование титана циклопропана хлоридом бора) методом теории функционала плотности.
4. Синтезированы новые реагенты для циклоборирования  $\text{RBCl}_2$  ( $\text{EtBCl}_2$ ,  $\text{PentBCl}_2$ ,  $\text{HexBCl}_2$ ,  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{BCl}_2$ , *cyclo*-*Oct*, *NorbBCl}\_2), которые при взаимодействии с  $\alpha$ -олефинами под действием катализатора  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  образуют соответствующие 1,2-дизамещенные борираны.*
5. Обнаружено влияние структуры олефинов на направление реакции с дихлорборанами  $\text{RBCl}_2$ . Циклические олефины в отличие от  $\alpha$ -олефинов при взаимодействии с  $\text{RBCl}_2$  под действием каталитической системы  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$  образуют продукты гидроборирования, на основе которых получены новые эфиры бороновой кислоты – дициклоалкилалкилборонаты.
6. Показано влияние природы заместителя R в дихлорборанах  $\text{RBCl}_2$  на хемоселективность реакции с олефинами, катализируемой  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ . Дихлорбораны  $\text{RBCl}_2$ , где  $\text{R} = i\text{-Pr}_2\text{N}$ ,  $n\text{-Pr}_2\text{N}$  в условиях реакции циклоборирования образуют продукты боририрования (*транс*-1-алкенилбораны), а в случаях где  $\text{R} = \text{Alkyl}$ , *Cycloalkyl*, *Aryl* – исключительно продукты циклоборирования (борираны).

### Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Khusainova L. I.  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ -catalyzed cycloboration of  $\alpha$ -olefins with  $\text{PhBCl}_2$  in the synthesis of 2-alkyl(aryl,benzyl)-1-phenylboriranes / L. I. Khusainova, L. O. Khafizova, T. V. Tyumkina, **K. S. Ryazanov**, U. M. Dzhemilev. – DOI 10.1016/j.jorganchem.2017.01.009 // Journal of Organometallic Chemistry. – 2017. – V. 832. – P. 12–17.
2. Khusainova L. I. An original one-pot approach to boronic esters using the titanium-catalyzed reaction of cyclic olefins with alkyldichloroboranes / L. I. Khusainova, L. O. Khafizova, T. V. Tyumkina, **K. S. Ryazanov**, N. R. Popodko, U. M. Dzhemilev. – DOI 10.1016/j.jorganchem.2018.07.019 // Journal of Organometallic Chemistry. – 2018. – V. 872. – P. 8-11.
3. Khusainova L. I. New Boron reagents for cycloboration of  $\alpha$ -olefins into boriranes under  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  catalysis / L. I. Khusainova, L. O. Khafizova, T. V. Tyumkina, **K. S. Ryazanov**, N. R. Popodko, U. M. Dzhemilev. – DOI 10.1016/j.jorganchem.2018.08.005 // Journal of Organometallic Chemistry. – 2018. – V. 873. – P. 73-77.
4. Khafizova L. O. An original catalytic synthesis of Boriran-1-ols / L. O. Khafizova, L. I. Khusainova, T. V. Tyumkina, **K. S. Ryazanov**, N. R. Popodko, U. M. Dzhemilev. – DOI 10.1016/j.mencom.2018.11.003 // Mendeleev Communications. – 2018. – V. 28. – P. 577-578.

5. Khusainova L. I.  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ -catalyzed borylation and hydroboration of  $\alpha$ -olefins with dichloro(diisopropylamino)borane / L. I. Khusainova, L. O. Khafizova, **K. S. Ryzanov**, T. V. Tyumkina, U. M. Dzhemilev. – DOI 10.1016/j.jorganchem.2019.07.009 // Journal of Organometallic Chemistry. – 2019. – V. 898. – P. 120858.
6. Джемилев У. М. Борсодержащие малые циклы — синтез, свойства и перспективы применения / У. М. Джемилев, Л. И. Хусаинова, **К. С. Рязанов**, Л. О. Хафизова. – DOI 10.1007/s11172-021-3292-2 // Изв. Акад. Наук. Сер. Хим. – 2021. – Т. 70, № 10. – С. 1851-1892.
7. **Рязанов К. С.** Синтез 4-замещенных 2-фенил-1,3,2-диоксабороланов реакцией 2-замещенных-1-фенилбориранов с *N*-метилморфолин-*N*-оксидом / **К. С. Рязанов**, Л. И. Хусаинова, Л. О. Хафизова, Т. В. Тюмкина, У. М. Джемилев // XX всероссийская конференция молодых ученых-химиков: сб. тезисов докладов. - Нижний Новгород, 2017. – С. 183. - ISBN 978-5-9132-6377-3.
8. **Рязанов К. С.** Синтез 2-алкил(арил)-1-пентилбориранов реакцией  $\alpha$ -олефинов с  $\text{RnTBCl}_2 \cdot \text{SMe}_2$ , катализируемой  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  / **К. С. Рязанов**, Л. И. Хусаинова, Л. О. Хафизова, Т. В. Тюмкина, У. М. Джемилев // Достижения молодых ученых: химические науки: сб. тезисов докладов III Всероссийской молодежной конференции, посвященной памяти академика АН РБ, д.т.н., проф. Р. Н. Гимаева и д.х.н., проф. Ф. Х. Кудашевой. - Уфа, 2017. – С. 136-138.
9. **Рязанов К. С.** Синтез и комплексообразование 1-фтор(хлор, фенил)-2-алкил(арил,бензил)бориранов / **К. С. Рязанов**, Н. Р. Уразова, Л. И. Хусаинова, Л. О. Хафизова, Т. В. Тюмкина, У. М. Джемилев // Достижения химии в агропромышленном комплексе: сб. тезисов докладов III Всероссийской молодежной конференции-школы с международным участием, посвященной 75-летию академика АН РБ И.Б. Абдрахманова. - Уфа, 2017. – С. 44-48. ISBN 987-5-7456-0565-9.
10. **Рязанов К. С.** Циклоборирование  $\alpha$ -олефинов с помощью  $\text{RnBF}_2$  под действием катализатора  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  / **К. С. Рязанов**, Л. И. Хусаинова, Л. О. Хафизова, У. М. Джемилев // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: сб. тезисов докладов VII Всероссийской конференции с международным участием. - Чебоксары, 2018. – С. 158.
11. Хусаинова Л. И. Синтез бориран-1-олов реакцией 1-фтор(хлор)бориранов с водой / Л. И. Хусаинова, **К. С. Рязанов** // Инновации в химии: достижения и перспективы 2018: сб. тезисов докладов IX молодежной конференции. - Москва, 2018. – С. 714. – 1 CD-ROM. ISBN 978-5-00122-266-8.
12. Хусаинова Л. И. Хемоселективность реакции  $\alpha$ -олефинов с дихлорборанами  $\text{RBCl}_2$ , катализируемой  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  // Л. И. Хусаинова, **К. С. Рязанов**, Л. О. Хафизова, У. М. Джемилев // Молекулярные и Биологические аспекты Химии, Фармацевтики и Фармакологии: сб. тезисов докладов V Междисциплинарной конференции. -Судак, 2019. – С. 105. ISBN: 978-5-00150-465-8.
13. Патент Российской Федерации RU2688195C2, МПК C07F 5/00. Способ получения 1,2-диалкилбориранов / Хафизова Л. О., Хусаинова Л. И., **Рязанов К. С.**, Тюмкина Т. В., Джемилев У. М.; заявитель и патентообладатель ФГБУН ИНК РАН №2017135993; заявлен 10.10.2017; опубл. 10.04.2019. Бюл. № 10.
14. Патент Российской Федерации RU2710586C1, МПК C07F 5/04. Способ получения дициклоалкил(бицикло[2.2.1]гепт-2-ил)алкилборонатов / Хафизова Л. О., Хусаинова Л. И., **Рязанов К. С.**, Тюмкина Т. В., Джемилев У. М.; заявитель и патентообладатель ФГБУН ИНК РАН № 2019104968; заявлен 21.02.2019; опубл. 30.12.2019. Бюл. № 1.