

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



САЛАХУТДИНОВ РУСТАМ РИНАТОВИЧ

**СИНТЕЗ БОРАСПИРОКАРБОЦИКЛОВ ПО РЕАКЦИИ
ЦИКЛОБОРИРОВАНИЯ МЕТИЛИДЕНЦИКЛОАЛКАНОВ С ПОМОЩЬЮ
ГАЛОГЕНИДОВ БОРА, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ Cp_2TiCl_2**

1.4.3. Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Тулябаева Лилия Инверовна

Уфа-2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 Литературный обзор. Каталитические методы формирования связей В–С на основе олефинов с участием комплексов переходных металлов первого ряда <i>d</i> -блока.....	11
1.1 Гидроборирование олефинов, катализируемое комплексами переходных металлов первого ряда <i>d</i> -блока (Sc, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)	12
1.2 Дегидрогенативное борилирование олефинов, катализируемое комплексами переходных металлов первого ряда <i>d</i> -блока (Ti, Fe, Co, Ni, Cu).....	41
1.3 Ti-катализируемая реакция циклоборирования олефинов	55
1.4 Заключение по литературному обзору	64
ГЛАВА 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	68
2.1 Синтез 1-фенил-1-бораспироалканов реакцией циклоборирования метилиденциклоалканов с помощью PhBCl ₂ , катализируемой Cr ₂ TiCl ₂	69
2.2 Синтез 1-фторзамещенных бораспирокарбоциклов реакцией метилиденциклоалканов с BF ₃ ·ТГФ, катализируемой Cr ₂ TiCl ₂	80
2.3 Однореакторный метод синтеза спиро[адамантан-2,2'-бориранов]	89
2.4 Синтез спириборакарбоциклов на основе метиленовых производных монотерпенов.....	99
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	107
3.1 Очистка исходных реагентов и растворителей	108
3.2 Синтез 1-фенил-1-бораспироалканов	108
3.3 Методика окисления 1-фенил-1-бораспиро[2.5]октана (3а)	110
3.4 Синтез дихлор(циклогексилметил)борана (10).....	111
3.5 Взаимодействие метилиденциклоалканов с BF ₃ ·ТГФ в присутствии катализатора Cr ₂ TiCl ₂	112

3.6 Совместный синтез циклододецилметанола (19) и (<i>Z/E</i>)-2-(циклододец-1-ен-1-илметил)тетрагидрофурана (20)	115
3.7 Синтез комплекса 1-фтор-спиро[адамантан-2,2'-борирана] (22·ТГФ).....	117
3.8 Синтез 2-((адамантан-2-илиден)метил)-2-метиладамантана (23)	117
3.9 Синтез спиро[адамантан-2,2'-бориранов] (29a,b).....	118
3.10 Синтез 1-фторзамещенных спироборакарбоциклов (30, 34, 36) на основе терпенов.....	120
3.11 Синтез 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептан-2-ил)метанола (<i>цис</i> -миртанола) (<i>цис</i> -32).....	122
3.12 Синтез 1-(бицикло[2.2.1]гепт-2-илокси)-1,7,7-триметилспиро[бицикло[2.2.1]гептан-2,2'-борирана] (38).....	123
3.13 Синтез 1,7,7-триметилспиро[бицикло[2.2.1]гептан-2,2'-бориран]-1'-ола (39).....	124
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	126
ВЫВОДЫ.....	127
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	129
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	132

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Spiroциклические соединения, содержащие в своей структуре гетероатомы, широко востребованы в органической и медицинской химии. Фрагменты спирогетероциклов встречаются в структурах биологически активных соединений и лекарственных препаратов, причем наличие спирофрагмента является важным фактором, обуславливающим биологическую активность [1, 2]. Spiросоединения, состоящие из колец малого или среднего размера, представляют собой достаточно жесткие молекулы, что обеспечивает пространственно организованную основу для присоединения фармакофорных групп. Кроме того, спирогетероциклы рассматриваются в качестве строительных блоков в синтезе новых материалов, технологиях создания трехмерных пространственных структур [3].

Основная часть спирогетероциклов — это углерод-, кислород-, азот- и серосодержащие спираны, в то время как борсодержащие аналоги практически не изучены. Анализ литературных данных показал, что бораспирокарбоциклы являются достаточно редкими соединениями, о получении и свойствах которых сообщается лишь в нескольких публикациях. Известные примеры синтеза основаны на реакции [2+2]-циклоприсоединения борандиилбориранов к ацетиленам или ацетону при низких температурах. При этом каталитические методы синтеза бораспирокарбоциклов отсутствуют. Нестабильность борсодержащих спирозоединений и, как следствие, сложность идентификации их структуры спектральными методами явилось препятствием к развитию исследований в области их синтеза и изучения свойств.

Разработанная в ИНК УФИЦ РАН каталитическая реакция циклоборирования α -олефинов с помощью галогенидов бора под действием катализатора Cr_2TiCl_2 позволяет в одну препаративную стадию получать трехчленные циклические борорганические соединения (борираны). Опираясь на данные исследования, нами выдвинута идея о возможности построения спирозоучлененных с циклоалканами бориранов путем использования в реакции

метиленциклоалканов в качестве непредельных соединений, что позволит расширить границы приложения данной реакции и получать ранее труднодоступные классы борсодержащих спироциклов.

Учитывая вышеизложенное, а также тот факт, что борорганические соединения широко используются в различных областях науки и техники, синтез новых классов борсодержащих спиросоединений с применением разработанной реакции каталитического циклоборирования олефинов с помощью галогенидов бора является важной и актуальной задачей органической химии и представляет не только теоретический, но и практический интерес.

Степень разработанности темы. К числу наиболее изученных методов синтеза органоборанов следует отнести реакции каталитического гидроборирования и борилирования ненасыщенных органических соединений с применением металлокомплексных катализаторов на основе переходных металлов. За последние годы катализаторы на основе переходных металлов первого ряда *d*-блока (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) продемонстрировали высокую активность и селективность в реакциях образования связи В–С и в настоящее время являются экономичной альтернативой, постепенно вытесняя катализ с участием таких переходных металлов как Au, Ag, Pt, платиноиды. При этом катализаторы на основе некоторых переходных металлов первого ряда *d*-блока (например, Ti) позволяют осуществлять превращения, которые ранее не наблюдались в традиционных процессах, катализируемых металлами платиновой группы, Au, Ag. Так, разработанная в ИНК УФИЦ РАН реакция циклоборирования α -олефинов с помощью галогенидов бора с участием катализатора Cr_2TiCl_2 позволяет в одну стадию получать трехчленные циклические борорганические соединения (борираны). Использование в данной реакции олефинов с экзоциклической двойной связью (метиленпроизводных моно(би,три)циклоалкановых соединений), как мы предположили, позволит получать малоизученный класс борорганических соединений – спироборакарбоциклы. Важно отметить, что до начала наших исследований каталитический метод получения борсодержащих спиросоединений не был предложен.

Цель работы. Разработка способов синтеза труднодоступных бораспирокарбоциклов на основе реакции каталитического циклоборирования метилиденциклоалканов тригалогенидами бора и дигалогенборанами в присутствии двухкомпонентной каталитической системы $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$.

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

1. Осуществить синтез новых классов 1-R-замещенных бораспиранов с применением реакции циклоборирования метилиденциклоалканов с помощью дихлорборанов RBCl_2 (R = алкил, арил) в присутствии каталитической системы $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$ (разработка условий реакции, исследование структуры бораспиранов).

2. Осуществить синтез ранее неизвестных 1-галогензамещенных бораспирокарбоциклов по реакции циклоборирования метилиденциклоалканов с помощью тригалогенидов бора, катализируемой $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$: разработка оптимальных условий реакции, исследование влияния структуры галогенидов бора на выход и селективность образования целевых бораспирокарбоциклов.

3. Синтез борсодержащих спироциклических производных адамантана взаимодействием метиленадамантана с трифторидом бора и дихлорборанами RBCl_2 (R = алкил, арил, циклоалкил) в условиях реакции циклоборирования.

4. Разработать условия для вовлечения в реакцию каталитического циклоборирования терпенов и их метиленовых производных для получения новых классов борсодержащих спиротерпеноидов.

Научная новизна. Впервые циклоборированием метилиденциклоалканов с помощью PhBCl_2 в присутствии каталитической системы $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$ получены 1-фенил-1-бораспироалканы.

Взаимодействием метилиденциклоалканов с $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ в присутствии катализатора Cr_2TiCl_2 и Mg осуществлен синтез новых 1-фторзамещенных бораспиранов в виде комплексов с ТГФ.

Впервые с использованием метода каталитического циклоборирования олефинов с помощью $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ и дихлорборанов $\text{RBCl}_2 \cdot \text{SMe}_2$ (R = *экзо*-норборнил, циклооктил) в присутствии Cr_2TiCl_2 и Mg синтезированы борсодержащие производные адамантана – спиро[адамантан-2,2'-борираны].

В условиях Ti-катализируемой реакции циклоборирования с помощью трифторида бора или экзо-норборнилдихлорборана получены новые борсодержащие спиротерпеноиды на основе терпенов и их метиленовых производных (β -пинена, (-)-камфена, метиленментана и метиленборнана).

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в создании научных основ направленного синтеза труднодоступных 1-фтор(фенил,циклоалкокси)-замещенных спироборакарбоциклов с применением каталитической реакции циклоборирования метилиденциклоалканов галогенидами бора под действием каталитической системы $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$. Полученные в диссертационной работе новые результаты вносят вклад в развитие методологических аспектов химии борорганических соединений и расширение знаний в области направленного синтеза труднодоступных спироборакарбоциклов. Простота синтеза и доступность исходных соединений и реагентов позволяют сделать вывод, что данный подход к построению бораспиранов может быть использован для создания современных методов получения борсодержащих биологически активных соединений.

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 исследования структуры борорганических соединений использовались физико-химические методы: одномерная (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{11}B), гомо- (COSY) и гетероядерная (HSQC, HMBC), диффузионная спектроскопия ЯМР (DOSY), масс-спектрометрия. Оптимизацию структуры борорганических соединений, расчеты химических сдвигов ЯМР ^{11}B проводили с использованием программы Природа 6.0 на DFT уровне методом PBE (базис 3 ζ). Квантовохимические расчеты химических сдвигов ЯМР ^{13}C осуществлены с использованием программы GAUSSIAN 09 D.01 методом GIAO B3LYP/cc-pVDZ. Квантовохимические данные визуализировали с помощью программы Chemcraft.

Положения, выносимые на защиту:

1. Синтез нового класса 1-фенил-1-бораспироалканов и изучение стабильности 1-фенил-1-бораспиро[2.5]октана методами ЯМР ^{11}B и ^{13}C спектроскопии.
2. Получение и идентификация труднодоступных комплексов 1-фтор-1-бораспирокарбоциклов в смеси с продуктами изомеризации исходных мономеров (1-метилциклоалк-1-енами).
3. Синтез спироциклических производных адамантана и исследование структуры их комплексов с помощью метода ЯМР-спектроскопии и квантовохимических расчетов на примере 1-фторзамещенного спиро[адамантан-2,2'-борирана].
4. Каталитическое циклоборирование метиленовых производных монотерпенов как путь к синтезу новых борсодержащих спиротерпеноидов.

Степень достоверности результатов. Высокая достоверность полученных результатов достигнута в результате применения для идентификации синтезированных соединений современных методов одномерной (^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F) и двумерной гомо- (COSY) и гетероядерной (HSQC, HMBC), а также диффузионной (DOSY) спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии, а также использования программ Природа 6.0 (метод PBE, базис 3Z) и GAUSSIAN 09 D.01 (метод GIAO B3LYP/сс-pVDZ) для расчета химических сдвигов ЯМР ^{13}C , ^{11}B и оптимизации структуры борорганических соединений.

Апробация результатов. Материалы, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на конференциях: Всероссийская научная конференция с международным участием «Современные проблемы органической химии» (г. Новосибирск, 2021), VII Всероссийская (заочная) молодежная конференция (г. Уфа, 2022), VII Всероссийская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы», посвященной памяти д.х.н. В.В. Лукова (г. Ростов-на-Дону, 2022), The 26th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (2022), VI Всероссийская молодежная конференция «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих

биологически активных соединений» (г. Уфа, 2022), Всероссийская научная конференция «Современные проблемы органической химии» (г. Новосибирск, 2023).

Личный вклад автора. Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных по теме диссертации, непосредственном проведении экспериментальных работ, обсуждении и оформлении полученных результатов исследований и апробации работы. В совместных публикациях автору принадлежат все полученные результаты по синтезу бораспиорокарбоциклов.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 13 научных трудов, из них 5 статей в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых Scopus и Web of Science, тезисы 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. 3 «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул».

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора на тему «Каталитические методы формирования связей В–С на основе олефинов с участием комплексов переходных металлов первого ряда *d*-блока», обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, выводов, списка сокращений и списка литературы (146 наименований). Материал диссертационной работы изложен на 151 страницах машинописного текста, включает 3 таблицы, 22 рисунка, 86 схем.

Работа выполнена в лаборатории каталитического синтеза Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук в соответствии с планом научно-исследовательских работ Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН по темам «Дизайн и применение металлокомплексных и гетерогенных катализаторов в направленном органическом и

металлоорганическом синтезе» (№ гос. регистрации АААА-А19-119022290008-6) и «Металлокомплексный и ферментативный катализ в химии непредельных, кластерных и биологически активных соединений» (FMRS-2022-0075).

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность к.х.н. доценту Тюмкиной Т.В. и к.х.н. Тулябаеву А.Р. за проведение экспериментов ЯМР, квантовохимических исследований и помощь при обсуждении результатов работы.

ГЛАВА 1 Литературный обзор. Каталитические методы формирования связей В–С на основе олефинов с участием комплексов переходных металлов первого ряда *d*-блока

Органобораны представляют собой уникальный класс органических соединений, используемых в современном органическом синтезе в качестве высокореакционных агентов. Так, стереоспецифичное преобразование связи В–С в связи С–С, С–N, С–O или С–X [4] путем последовательных превращений [5] (реакции кросс-сочетания Сузуки и др.) стало популярным приемом в медицинской химии, химии природных соединений, а также в химии новых материалов [6]. Органобораны находят применение в качестве борсодержащих лекарственных препаратов нового поколения, обладающих противораковой, противовирусной и противогрибковой активностью [7,8].

Для синтеза органоборанов и формирования связи В–С широко изученными являются реакции каталитического гидроборирования и борилирования ненасыщенных органических соединений с применением металлокомплексных катализаторов. В последние десятилетия значительно расширились границы применения соединений переходных металлов первого ряда *d*-блока (Ti, Mn, Fe, Ni и др.) в качестве катализаторов образования связи В–С, постепенно вытесняя металлокомплексный катализ драгоценными металлами, что способствовало прогрессу и развитию химии бора. Так, комплексные катализаторы на основе переходных металлов первого ряда *d*-блока в реакциях образования связи В–С продемонстрировали превосходную реакционную способность и стереоселективность при выборе подходящих лигандов, и в настоящее время в подобных реакциях используются многочисленные катализаторы из ряда *3d*-металлов.

В данном литературном обзоре систематизированы и обобщены современные литературные данные по способам образования В–С связей на основе олефинов с использованием катализаторов на основе переходных металлов первого ряда *d*-блока (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) (Рисунок 1.1). В обзоре рассмотрены

каталитические реакции гидроборирования, дегидроборилирования олефинов, а также новая Ti-катализируемая реакция циклоборирования олефинов с помощью галогенидов бора.

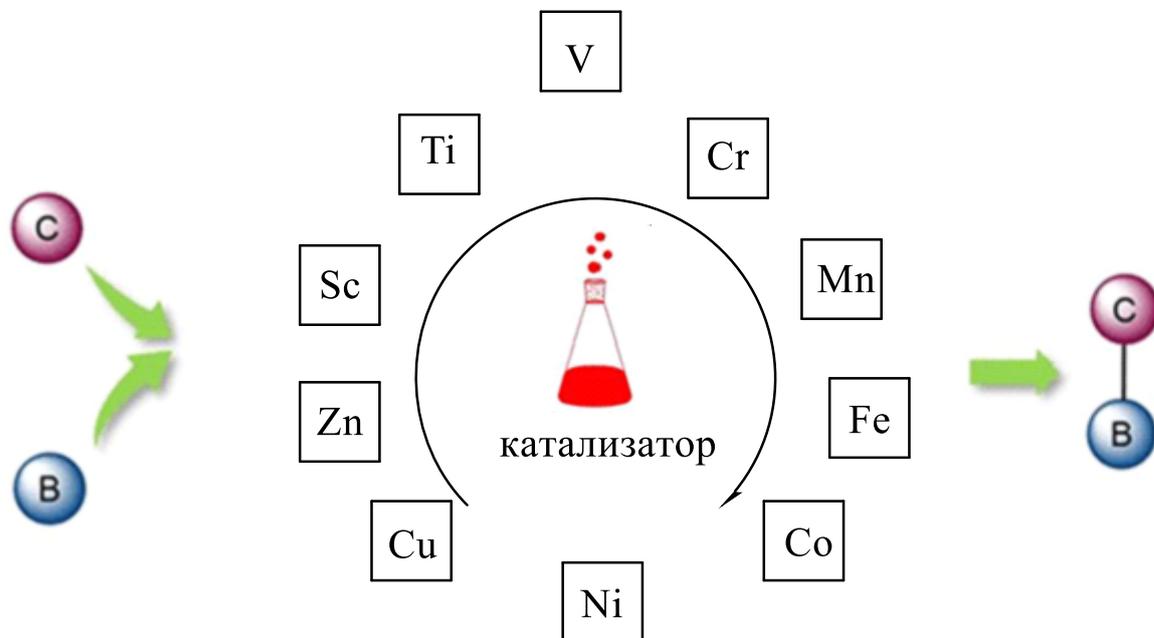


Рисунок 1.1 – Переходные металлы первого ряда *d*-блока

1.1 Гидроборирование олефинов, катализируемое комплексами переходных металлов первого ряда *d*-блока (Sc, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)

Гидроборирование алкенов (реакция Брауна) – присоединение гидридов бора по двойной связи с образованием органоборанов, является одним из первых и наиболее изученных методов образования связи В–С на основе олефинов. Разработанная Г. Брауном реакция была отмечена Нобелевской премией в 1979 году и легла в основу методологий получения множества практически важных борных реагентов, природных соединений, фармпрепаратов.

Как известно, реакция гидроборирования олефинов может привести к получению двух региоизомеров – марковниковского (Mk) и антимарковниковского (а-Mk). Контроль региоселективности является одной из важнейших проблем реакции гидроборирования алкенов. Эту проблему удастся решать за счет использования катализаторов. Соединения недорогих переходных металлов *d*-

блока в качестве катализаторов гидроборирования алкенов продемонстрировали возможность контроля региодивергентности процесса.

Sc-катализируемые реакции гидроборирования алкенов

Использование соединений Sc в синтезе органоборанов малоизучено, однако, недавно [9] продемонстрировано действие доступного трифлата скандия в качестве катализатора гидроборирования алкенов пинаколбораном (HBpin) в присутствии активатора NaHBEt₃ (Схема 1.1). Реакция изучена на замещенных виниларенах и аллилбензоле и позволяет получать алкилборонаты **1a–h** с достаточно высокими выходами, за исключением NH₂-замещенного продукта **1d**. Примечательно, что *p*-ацетоксистирол селективно вступает в реакцию гидроборирования олефиновой группы, что свидетельствует о толерантности катализатора по отношению к сложноэфирной функциональной группе. Проведение реакции в жестких условиях (100 °С, 24 часа), по-видимому, ограничивает область ее применения.

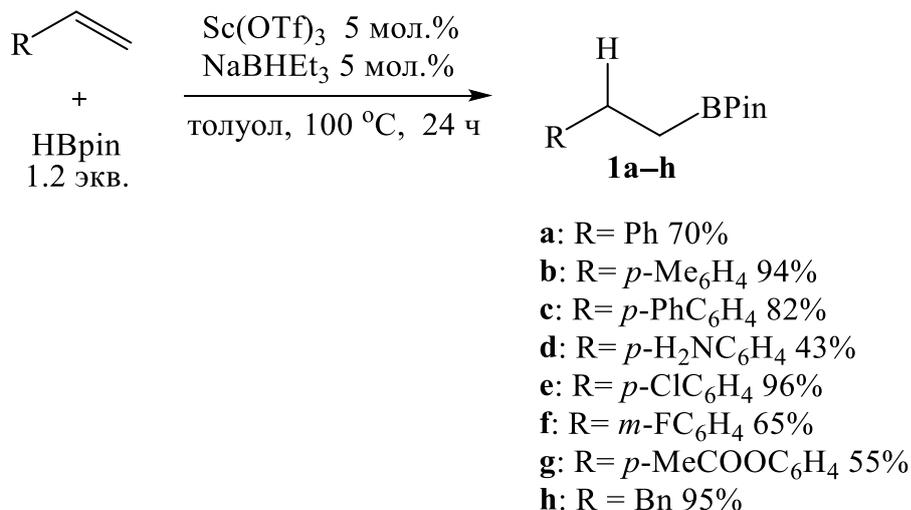


Схема 1.1 – Sc(OTf)₃-катализируемое гидроборирование алкенов с помощью пинаколборана

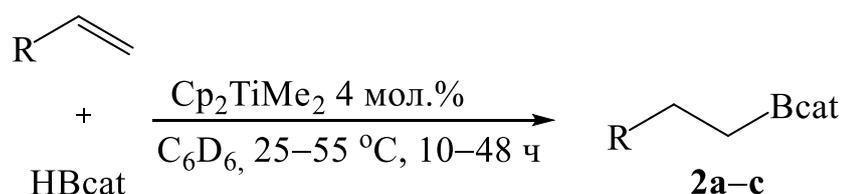
Реакция предполагает участие «Sc-H»-содержащих каталитически активных частиц, образующихся при взаимодействии Sc(OTf)₃ и NaHBEt₃.

Ti-катализируемые реакции гидроборирования алкенов

Первые публикации, в которых приводились примеры использования титановых катализаторов (Cp₂TiCl₂ или Ti(OPr^{*i*})₄) для образования связи В–С по

реакции гидроборирования алкенов, появились еще в 1979 году [10–13]. В качестве борного реагента в них были исследованы боргидриды щелочных металлов (LiBH_4 , NaBH_4) или катехолборан [14].

Высокоэффективное и региоселективное каталитическое гидроборирование алкенов катехолбораном осуществлено с использованием в качестве катализатора диметилтитанацена с образованием алкил- и циклоалкилборонатов **2a–c** (Схема 1.2) [15].



a: R = *p*-Tol (89% по продукту окисления)

b: R = Bu (85% по продукту окисления (66:34))

c: R = (Me)(Bu), 87% (85:15)

Схема 1.2 – Катализируемое Cp_2TiMe_2 гидроборирование алкенов с помощью катехолборана

Предложено два альтернативных механизма реакций гидроборирования алкенов с участием комплексов Ti [15,16]. Первый механизм (Схема 1.3а) предполагает первоначальную координацию алкена с обогащенным электронами металлическим центром и формированием комплекса «титаноцен-алкен \leftrightarrow металлоциклопропана» **3** (две σ -связи металл-углерод) [15]. Образование связи C–B происходит посредством метатезиса (перераспределения) σ -связи между катехолбораном (B–H) и связью Ti–C комплекса титаноцен-алкен **3**, что приводит к продукту каталитического гидроборирования **4**. Внедрение связи B–H катехолборана в одну из менее замещенных связей Ti–C титанацклопропана согласуется с антимаковниковской селективностью в Ti-катализируемых реакциях гидроборирования.

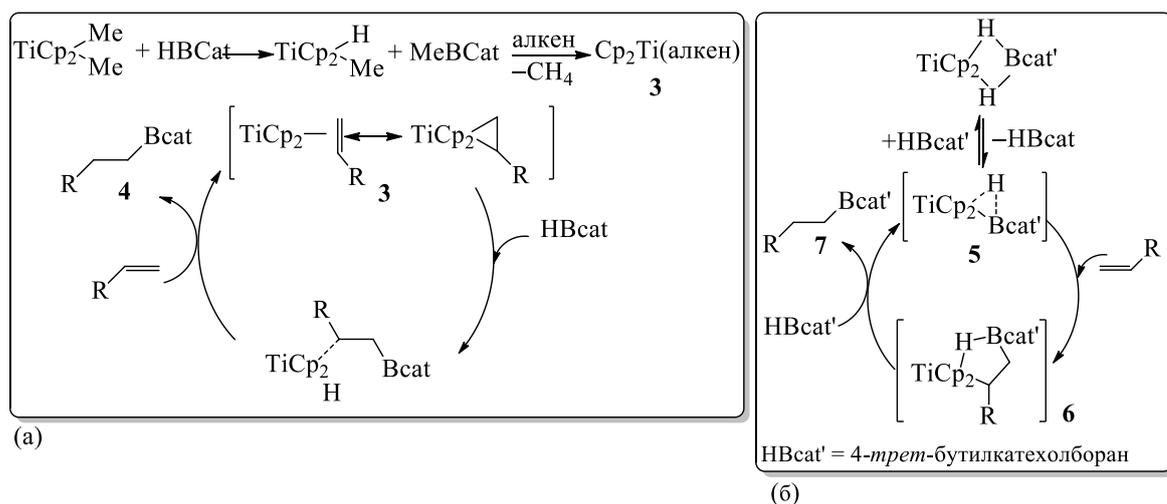


Схема 1.3 –Предлагаемые пути образования алкилборонатов **4,7** по катализируемой Cp_2TiMe_2 реакции гидроборирования алкенов с помощью катехолборанов (a) [15], (b) [16])

Позже [16] было предположено, что первоначально образуется титаноценовый бис(борановый) σ -комплекс $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{HBcat}')_2$ ($\text{HBcat}' = 4\text{-mpem-бутилкатехолборан}$), действующий в качестве предкатализатора (Схема 1.3б). Согласно схеме 1.3б, алкен координируется к моноборановому интермедиату Ti(II) **5** (16-электронная система), образуемому из предкатализатора, с формированием 18-электронной системы комплекса Ti(IV) **6**, представляющий собой резонансный гибрид между алкен-бораном и комплексом β -борилалкилгидрида, и после восстановительного отщепления образует целевой алкилборонат **7**.

Сообщается [17], что в присутствии каталитических количеств Cp_2TiCl_2 и металлического магния (акцептора галоген-ионов) в среде тетрагидрофурана при комнатной температуре образуются продукты гидроборирования циклических олефинов (циклогептен, *цис*-циклооктен, *цис/транс*-циклододецен). Необычным в данной реакции является тот факт, что данные условия реакции были ранее разработаны для получения трехчленных циклических борорганических соединений (бориранов) на основе α -олефинов [18]. Однако для циклоолефинов направление реакции циклоборирования меняется в сторону селективного образования продуктов гидроборирования. Важная роль при этом принадлежит

растворителю, выполняющему роль реагента. Образующийся в условиях реакции координационно-ненасыщенный титанацен Cp_2Ti , взаимодействуя с молекулой ТГФ, образует гидридный комплекс титана **8**, который гидротитанирует циклоолефин. Последующее переметаллирование циклоалкен-титанового комплекса **9** с помощью EtBCl_2 и приводит к продукту **10** (Схема 1.4) [17].

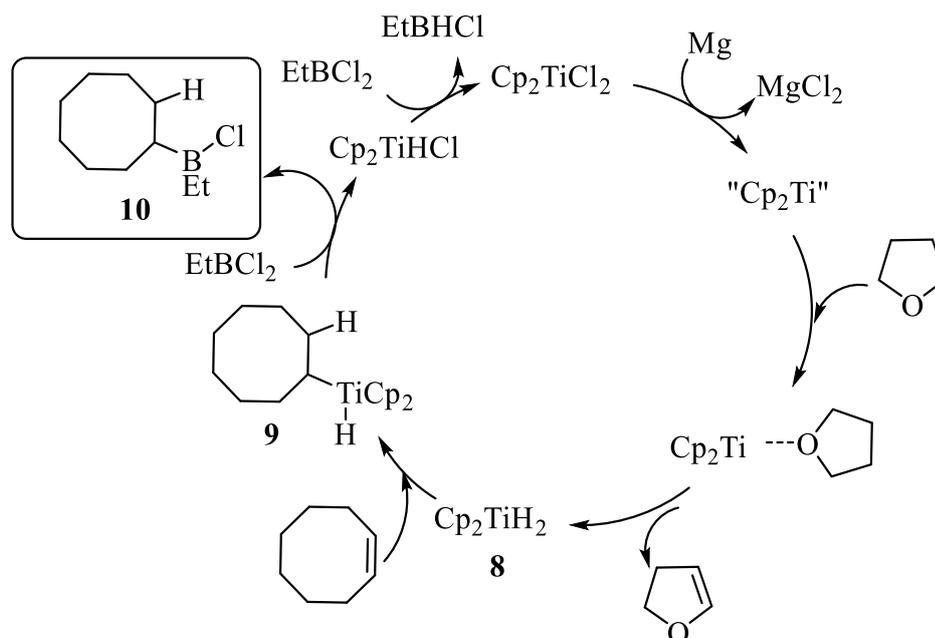


Схема 1.4 – Предполагаемая схема участия ТГФ в Тi-катализируемом взаимодействии *цис*-циклооктена с EtBCl_2

На примере ряда циклических олефинов и норборнена продемонстрирован Тi-катализируемый метод образования связи В–С (Схема 1.5).

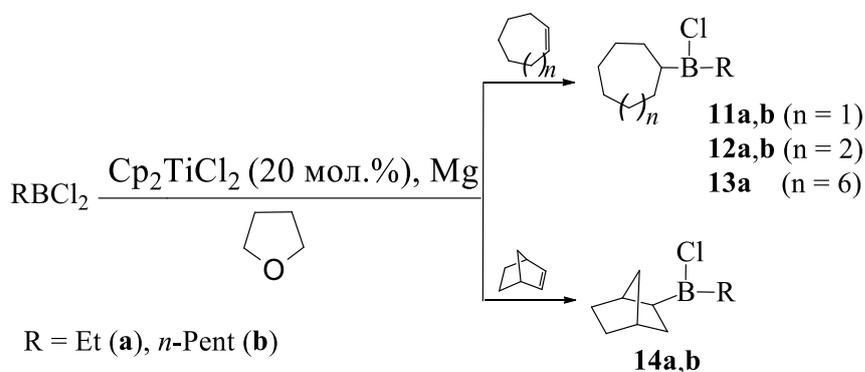


Схема 1.5 – Cp_2Ti -катализируемое гидроборирование циклоолефинов с помощью RBCl_2 ($\text{R} = \text{Et}, n\text{-Pent}$)

Mn-катализируемые реакции гидроборирования алкенов

Несмотря на то, что марганец занимает третье место по распространенности в земной коре после железа и титана, и является нетоксичным переходным металлом, его применение в качестве катализатора в синтезе органических боранов остается ограниченным.

Впервые гидроборирование алкенов с помощью пинаколборана HBpin с использованием марганцевого катализатора было проведено в 2016 году [19]. В качестве субстратов были исследованы производные стирола с электроно-акцепторными и электроно-донорными заместителями (метил-, галоген-, метокси-, а также и сложноэфирные группы), α -метилстирол, аллилбензол, 1*H*-инден, а также алифатические α -олефины с циклоалкановым, эфирным и алкильным заместителем (Схема 1.6).

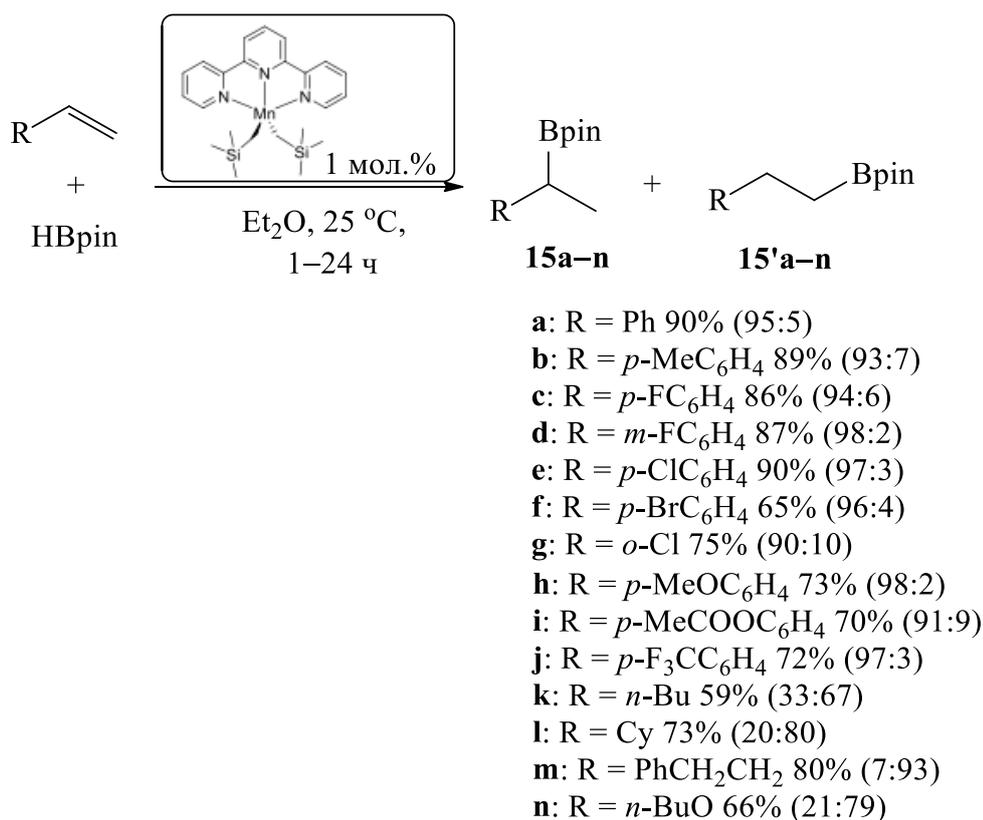


Схема 1.6 – Mn-катализируемое гидроборирование алкенов с помощью пинаколборана

Установлено, что виниларены с метильными или гало-группами (F, Cl, Br) в *para*- или *meta*-положении региоселективно образуют продукты гидроборирования с достаточно высокими выходами, в отличие от *ortho*-хлорстирола, который требует повышенной температуры (50 °C) и более длительного времени реакции. Однако нитро-, циано- и алкенил-замещенные стиролы, независимо от их положения на ароматическом кольце, не вступают в реакцию, либо образуют сложные реакционные смеси. α -Метилстирол и 1*H*-инден вовсе оказались нереакционноспособными даже при нагревании. Алифатические алкены в катализируемой комплексом марганца реакции образуют преимущественно изомерные анти-марковниковские продукты гидроборирования **15'k–n**.

Возможность образования связи В–С гидроборированием алкенов под действием комплекса *bis*-иминопиридината марганца **16** (Схема 1.7) в присутствии активатора NaOBu^t продемонстрирована в работе [20]. Комбинация ^{Dipp}ViPMnBr₂ (2 мол. %) (DIPP – диизопропилфенил, VIP – *bis*(имино)пиридин) и NaOBu^t (6 мол. %) с HBpin (3 экв.) при нагревании до 60 °C была использована для гидроборирования терминальных алкенов, содержащих как электронодонорные, так и электроноакцепторные группы, с получением алкилборонатных эфиров **17a–i** с выходами 31–99 % с высокой для линейного гидроборирования региоселективностью.

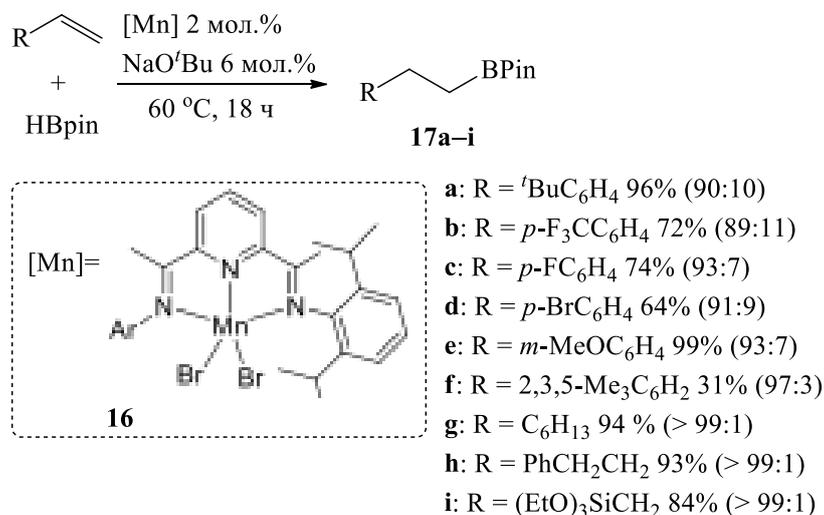
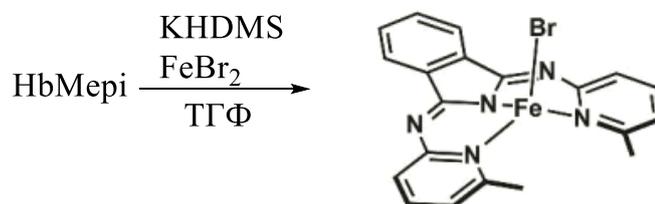
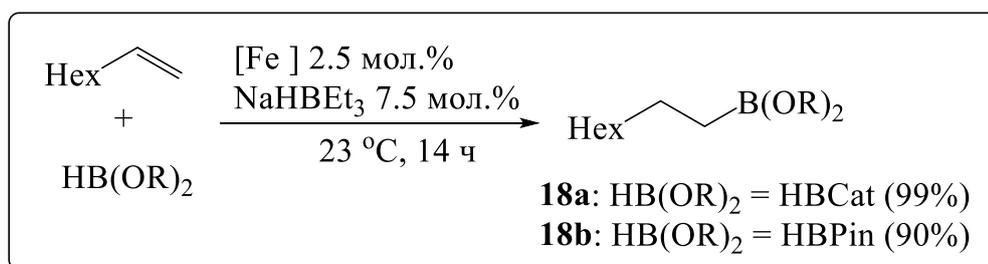


Схема 1.7 – Mn(II)-катализируемое гидроборирование алкенов с помощью пинаколборана

Fe-катализируемые реакции гидроборирования алкенов

Железо является широко распространенным в природе (естественное содержание 4.7 мас. %) и дешевым переходным металлом, который малотоксичен и безвреден для окружающей среды, что вызывает у химиков интерес к изучению его соединений в качестве каталитических систем для борорганического синтеза. Имеются многочисленные примеры использования комплексов железа в реакциях гидроборирования алкенов [21–23]. Поскольку многие из предлагаемых методик имеют сходство, то в рамках данного обзора рассмотрены высокоселективные методы, разработанные в последние годы, в которых предполагается использование как безлигандных солей железа, так лигандных железных катализаторов (прекатализаторов) совместно с активаторами, а также без активаторов.

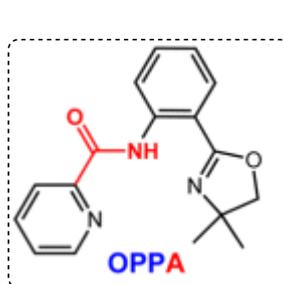
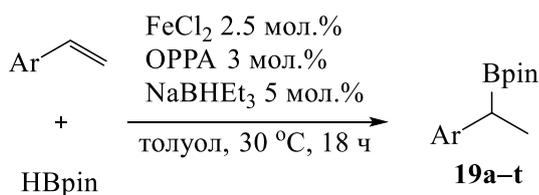
Авторами работы [24] предложен высокоселективный метод гидроборирования алкенов с помощью пинакол- или катехолборана под действием «лигандного» катализатора $\text{Fe}(\text{bMepi})\text{Br}$ [bMepi – 1,3-бис(6'-метил-2'-пиридилимино)изоиндолат)], в присутствии NaHBEt_3 в качестве активатора с получением исключительно анти-марковниковских продуктов с выходами до 99 % в мягких условиях. Исследование реакционной смеси методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) на примере октена-1 не выявило других продуктов реакции (например, продуктов «разветвленного» гидроборирования или дегидроборилирования) (Схема 1.8).



bMeri = 1,3-бис(6'-метил-2'-пиридилимино)изоиндолат

Схема 1.8 – Гидроборирование окт-1-ена с помощью пинакол- или катехолборана, катализируемое Fe(bMeri)Br/NaHBEt₃

В работе [25] сообщается о высокоселективном Fe-катализируемом гидроборировании виниларенов, содержащих электронодонорные и электроноакцепторные функциональные группы, с использованием в качестве лиганда доступного оксазолинилфенилпиколинамида (OPPA) с получением разветвленных продуктов гидроборирования **19a–t** (Схема 1.9). Реакция проста в препаративном исполнении и может быть проведена в граммовых количествах



Ar:

a: Ph 74% (выход по ЯМР 80%) >50:1
b: *p*-MeC₆H₄ 81% (87%) >50:1
c: *p*-^tBuC₆H₄ 72% (83%) >50:1
d: *p*-PhC₆H₄ 68% (80%) >50:1
e: *p*-MeOC₆H₄ 35% (75%) 50:1
f: *p*-TBSO₆H₄ 75% (84%) >50:1
g: *p*-MeSC₆H₄ 71% (85%) 40:1
h: *p*-F₃CC₆H₄ 57% (78%) >50:1
i: *p*-FC₆H₄ 65% (70%) >50:1
j: *m*-FC₆H₄ 63% (67%) 44:1
k: 3-ClC₆H₄ 64% (68%) >50:1

l: *m*-BrC₆H₄ 40% (49%) 37:1
m: *m*-F₃CC₆H₄ 59% (81%) >50:1
n: *m*-MeC₆H₄ 68% (76%) >50:1
o: *p*-(2,2-диметил-1,3-диоксолан)C₆H₄ 42% (76%) >50:1
p: *m,p*-Me₂C₆H₃ 61% > 50:1
q: *m*-Me(*p*-F)C₆H₃ 53% (62%) >50:1
r: β-naphtyl 64% (69%) >50:1
s: α-naphtyl 60% (79%) 13:1
t: *n*-C₆H₁₄ 32% (37%) 1:1

Схема 1.9 – Fe-катализируемое селективное гидроборирование замещенных стиролов

Возможность контроля региодивергентности (99:1 или 1:99) процесса гидроборирования за счет варьирования природы растворителя и основания, влияющих на региоселективность, продемонстрирована на широком круге алкенов (монозамещенные и 1,1-дизамещенные, каркасные и экзоциклические) [26]. Разработанная методика «безлигандного» Fe-катализируемого региодивергентного гидроборирования олефинов с помощью бис(пинакол)дидборана (BPin)₂ позволяет получать либо марковниковские **20a–r**, либо *анти*-марковниковские изомеры **21a–l** (Схема 1.10). Преимуществом данного метода является использование достаточно дешевых солей железа без фосфиновых или карбеновых лигандов. Кроме того, реакцию можно проводить в граммовых количествах.

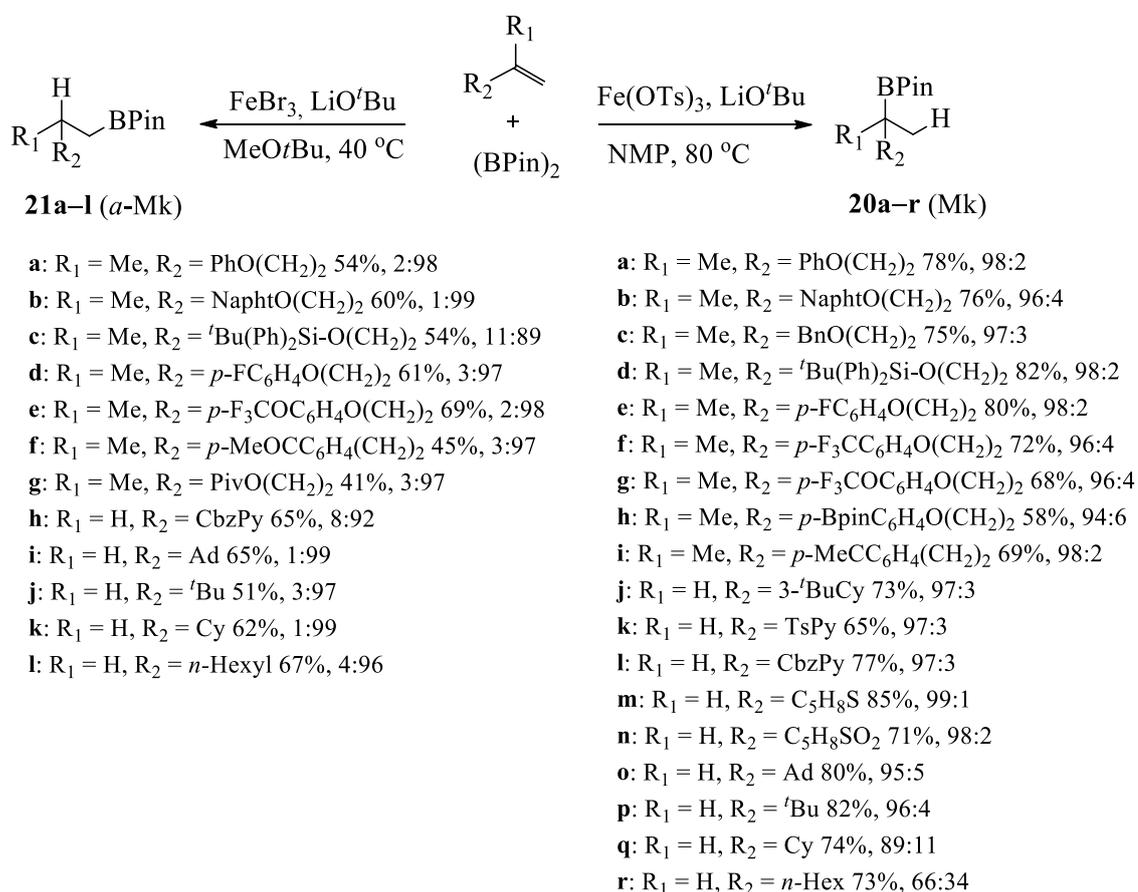


Схема 1.10 – Fe-катализируемое региодивергентное гидроборирование олефинов с помощью бис(пинакол)дидборана (BPin)₂

Установлено [27], что небольшое изменение в структуре лиганда катализатора на основе Fe значительно меняет его активность и

региоселективность реакции. Так, под действием катализатора **22b** образуется смесь изомерных продуктов гидроборирования **24a–h** и **24'a–h**, в то время как его аналог **22a** селективно катализирует реакцию (Схема 1.11). При этом катализаторы **22a,b** используются без участия активаторов. Эффективность реакции продемонстрирована на алкенах различной структуры.

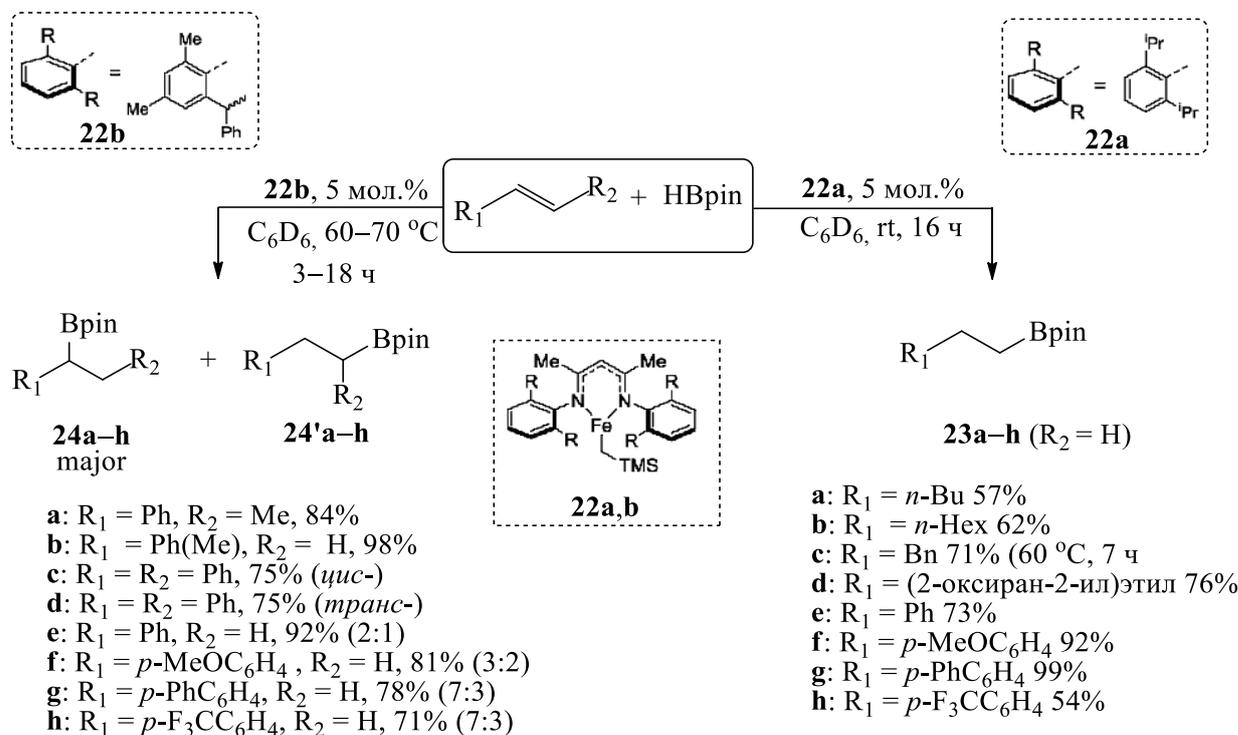


Схема 1.11 – Fe-катализируемое гидроборирование алкенов с помощью пинаколборана

Селективное образование антимарковниковских боронатов наблюдалось для таких терпенов как β -пинен (выход бороната 87 % при 60 °C), мирцен (88%), (*E*)- β -фарнезен (73 % при 60 °C и 10 мол.% катализатора **22a**), R-(+)-лимонен (68 % за 24 часа), (+)-валенсен (89 % при 60 °C). Однако (+)-нооткатон не вовлекался в данную реакцию, что связано, видимо, с наличием кетогруппы в структуре терпена. Внутренняя двойная связь в цикле α -пинена также не реакционноспособна ни при комнатной температуре, ни при нагревании.

Диены (изопрен, норборнадиен) вовлекаются в Fe-катализируемую реакцию при нагревании с выходом диборанов 71 % и 92 %, соответственно. Отсутствие необходимости большого избытка боронирующего реагента ($[B]:\text{олефин} = 1:1$, в

случае двух кратных связей 2:1) позволяет точно контролировать хемо- и региоселективность реакции в присутствии нескольких двойных связей.

Возможность проводить региодивергентные синтезы за счет варьирования структуры катализатора и борлирующего реагента хорошо продемонстрирована в работе [28]. Ее авторами разработана серия новых катализаторов на основе Fe(II), содержащих в качестве лигандов N-гетероциклические карбены (NHC), которые также активны без использования каких-либо активаторов в реакциях гидроборирования терминальных алкенов и позволяют контролировать региоселективность реакции. Например, комплекс NHC-Fe^{II} **25a** показал высокую эффективность для селективного получения антимарковниковских (линейных) изомеров **26a–f** с использованием HBcat, в то время как его аналог NHC-Fe^{II} **25b** – для селективного получения марковниковских («разветвленных») изомеров **27a–l** на основе производных стирола (или циклогексана) с помощью другого реагента, а именно HBpin (Схема 1.12).

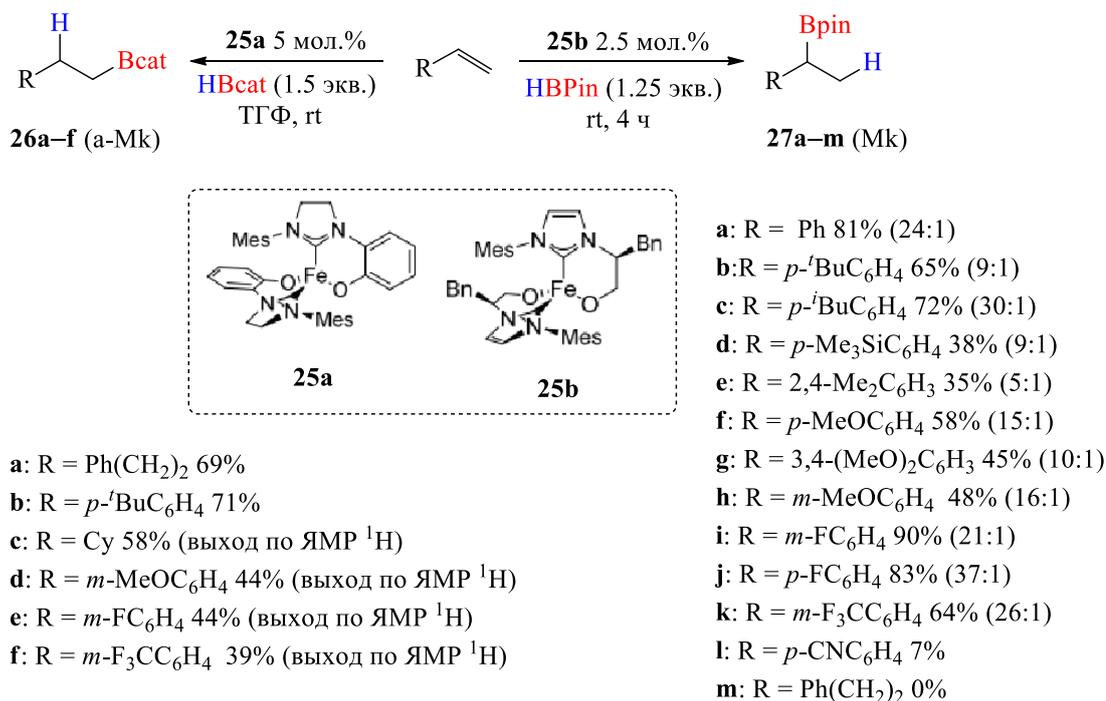


Схема 1.12 – Селективное Fe-катализируемое гидроборирование алкенов с помощью катехол- и пинколборанов

Исследования механизма реакции показали, что именно инновационный дизайн лиганда облегчает активацию катализатора [28].

Следует отметить и другие работы по использованию «лигандных» катализаторов на основе Fe (без активаторов) в реакциях образования связи В–С по реакции гидроборирования [29, 30]. Разработан хиральный комплекс железа **28** на основе иминопиридин-оксазолинового лиганда (IPO) в качестве высокоэффективного катализатора, который позволяет проводить энантио- и региоселективное антмарковниковское гидроборирование 1,1-дизамещенных арилалкенов (стиролы, богатые электронами, и стиролы с дефицитом электронов, защищенный фенол, анилин, тиофенол и бензиловый спирт) с помощью пинаколборана и получать хиральные бораты **29a–s** с высокими выходами, атомной эффективностью в мягких условиях (Схема 1.13) [29].

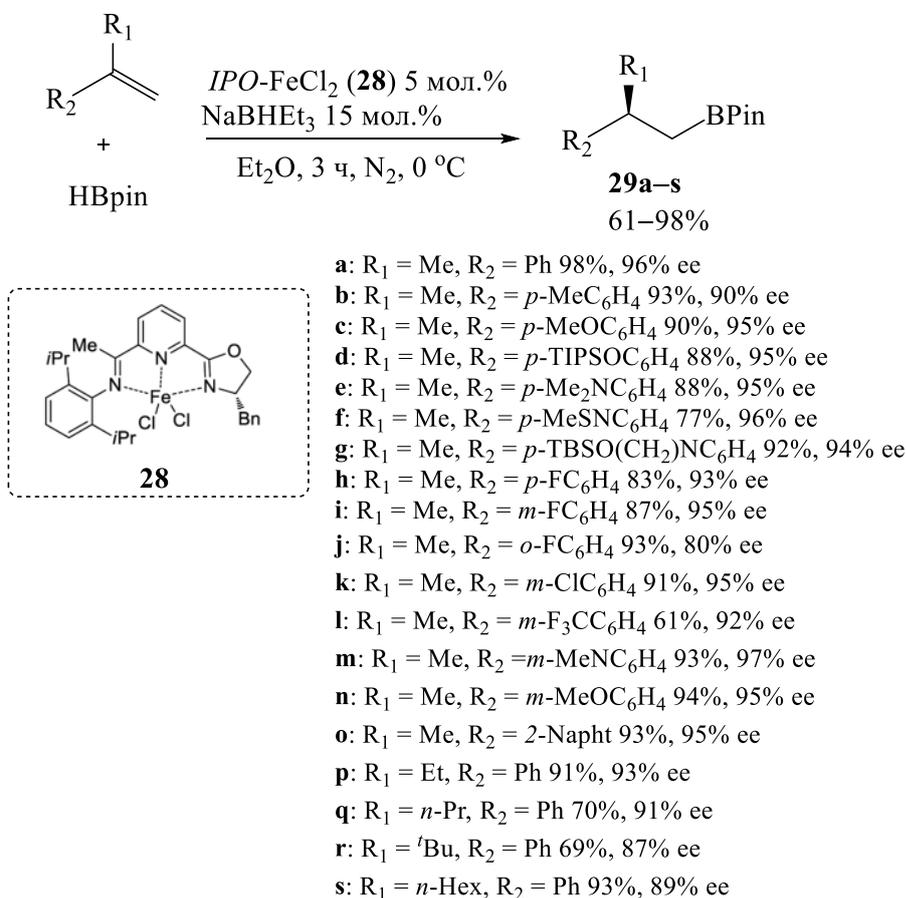


Схема 1.13 –Иминопиридин-оксазолиновый комплекс железа (*IPO*-FeCl₂) **28** как катализатор для ассиметрического гидроборирования 1,1-дизамещенных ароматических алкенов

Разработаны катализаторы на основе бис(имино)пиридиновых комплексов железа (^{*i*}-PrPDI)Fe(N₂)₂ **30a** и (^{Me}sPDI)Fe(N₂)₂(μ₂-N₂) **30b** [где ^{*i*}-PrPDI – 2,6-(2,6-^{*i*}Pr₂-

$C_6H_3-N=CMe)_2C_5H_3N$, ^{Mes}PDI – 2,6-(2,4,6- $Me_3-C_6H_2-N=CMe)_2C_5H_3N$] для селективного антимарковниковского гидроборирования терминальных, внутренних, циклических и геминальных алкенов (Схема 1.14) [30]. Высокие выходы боранов **32a–f**, легкость синтеза катализаторов **30a,b**, мягкие условия реакции – показатели, которые позволяют «железным» катализаторам **30a,b** конкурировать с аналогами на основе драгоценных металлов и ранее описанными соединениями железа, генерируемыми *in situ*.

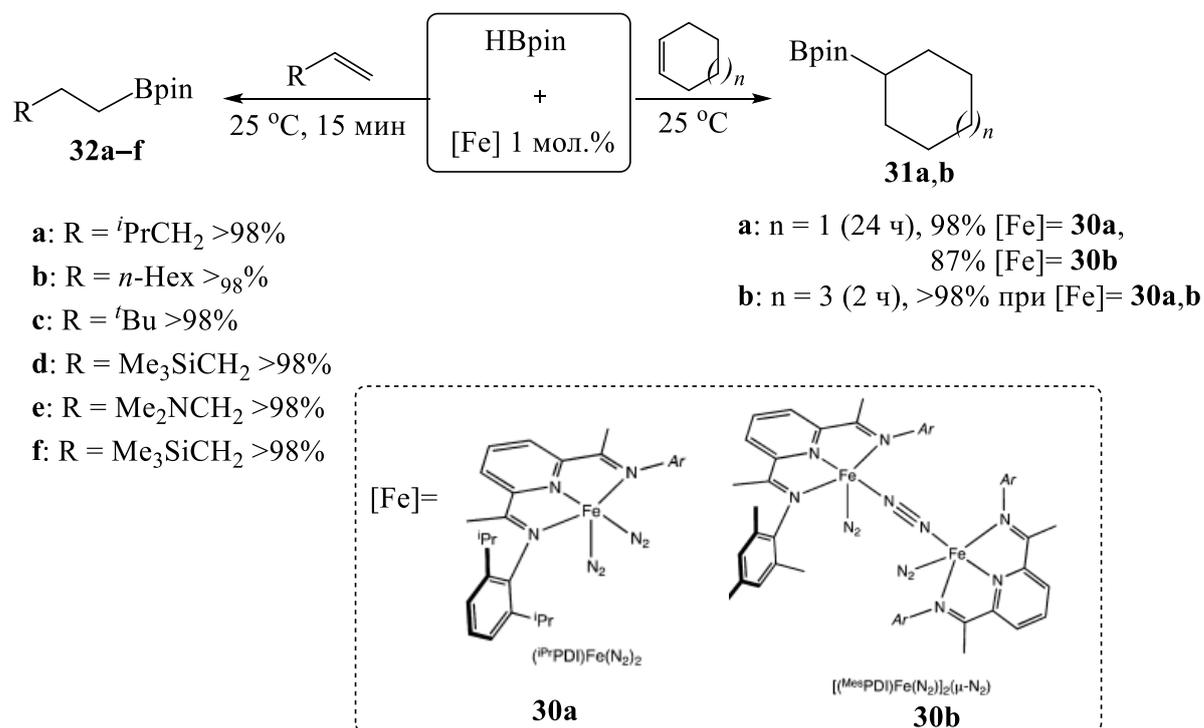


Схема 1.14 – Селективное катализируемое бис(имино)пиридиновыми комплексами железа гидроборирование алкенов

Комплекс $[(Mes)Fe(CO)_4]$ **33** [$Mes=1,3$ -бис(2,4,6-триметилфенил)имидазол-2-илиден] является эффективным предкатализатором гидроборирования функционально замещенных алкенов с помощью пинаколборана [31]. Однако для ускорения каталитического превращения авторы дополнительно использовали УФ-облучение (350 нм) (Схема 1.15). Примечательно, что катализатор особо эффективен для гидроборирования терминальных алкенов, приводящего к антимарковниковским боронатным эфирам **34a–l**. Такие функциональные группы

как эфирная, сложноэфирная, TMS, эпоксид, ацеталь нитрил заметно снижают выход продуктов реакции **34i–n**. Возможно также использование внутренних алкенов ((*3E*)-гексен и (*5E*)-децен), содержащих алкильную функциональную группу, с получением продуктов **34o–p**.

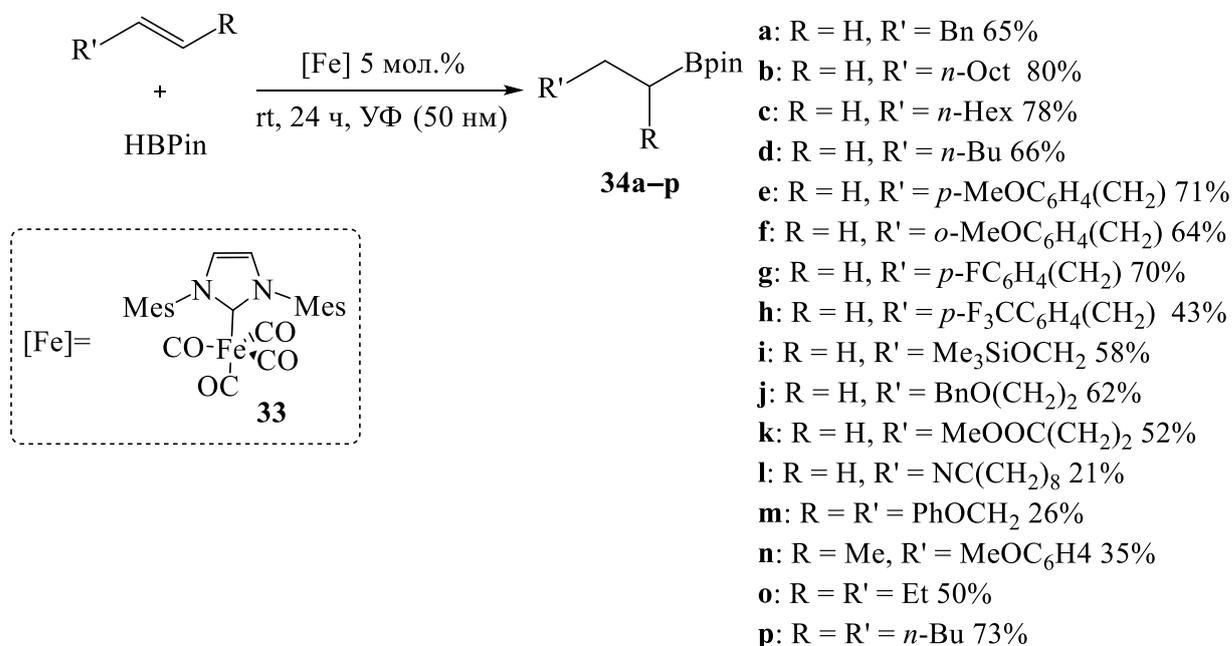


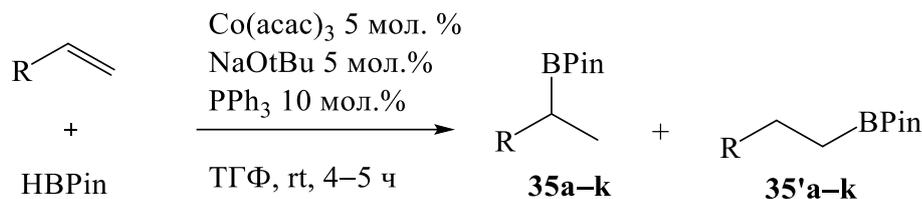
Схема 1.15 – [(NHC)Fe(CO)₄]-катализируемое селективное гидроборирование алкенов с помощью пинаколборана

В случае олефинов с внутренней двойной связью имеет место тандем изомеризации и гидроборирования, что позволяет получать линейные антимарковниковские продукты гидроборирования.

Со-катализируемые реакции гидроборирования алкенов

В работе [32] сообщается о Со-катализируемом гидроборировании алкенов с помощью коммерчески доступного Со(асас)₃ в присутствии трифенилфосфинового лиганда и активатора NaOBu^t (Схема 1.16). Реакция проходит в мягких условиях при комнатной температуре в течение 4 часов с образованием боранов **35a–k** и **35'a–k** с различной региоселективностью в зависимости от природы и стерической нагруженности заместителя. В реакциях с 2,6-дифторстиролом (**j**) практически не наблюдается региоселективность. Исключительно линейный продукт (**35'k**) образуется с участием алифатического мономера (1-гексена). Выход продуктов и

соотношение региоизомеров определены с помощью спектроскопии ЯМР ^1H и масс-хроматографии.



- a:** R = Ph, 63% (87:13),
b: R = 4-F₃CC₆H₄, 95% (97:3)
c: R = 4-FC₆H₄, 98% (88:12)
d: R = 2-MeC₆H₄, 90% (80:20)
e: R = 4-MeC₆H₄, 90% (94:6)
f: R = 4-MeOC₆H₄, 96% (94:6)
g: R = Napht, 86% (92:8)
h: R = 4-OCOCH₃C₆H₄, 38% (90:10)
i: R = 1,3,5-Me₃C₆H₂, 89% (20:80)
j: R = 2,4-F₂C₆H₃, 51% (44:56)
k: R = *n*-Bu, 74% (1:99)

Схема 1.16 – Co(асас)₃-катализируемое гидроборирование терминальных олефинов пинаколбораном в присутствии лиганда PPh₃ и активатора NaOBu^t

При использовании в качестве субстрата 4-фенил-1-бутена обнаружена смесь продуктов **36** и **37**, по всей вероятности, за счет совместного протекания процессов изомеризации-гидроборирования (Схема 1.17) [33].

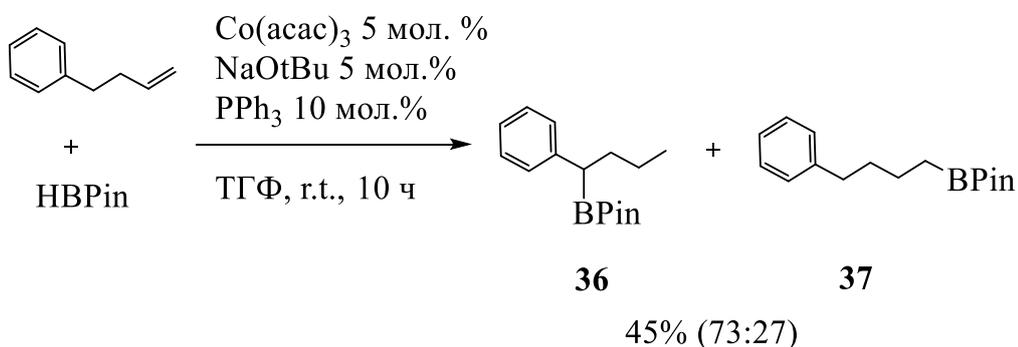


Схема 1.17 – Co(асас)₃-катализируемое гидроборирование 4-фенил-1-бутена пинаколбораном в присутствии PPh₃ и активатора NaOBu^t

На примере ряда алкенов авторами [34] продемонстрирована реакция гидроборирования с помощью пинаколборана под действием комплекса Co **38** в присутствии $K(HBEt_3)$ с образованием изомерных продуктов **39a–d**, **39'a–d** (Схема 1.18). При использовании в качестве непредельного соединения стирола реакция проходит неселективно: (2.3:1) в отличие от алифатических α -олефинов (гекс-1-ена, 3,3-диметилбут-1-ена, аллилтриметилсилана). Циклоолефин с трудом вступает в данную реакцию (33 %).

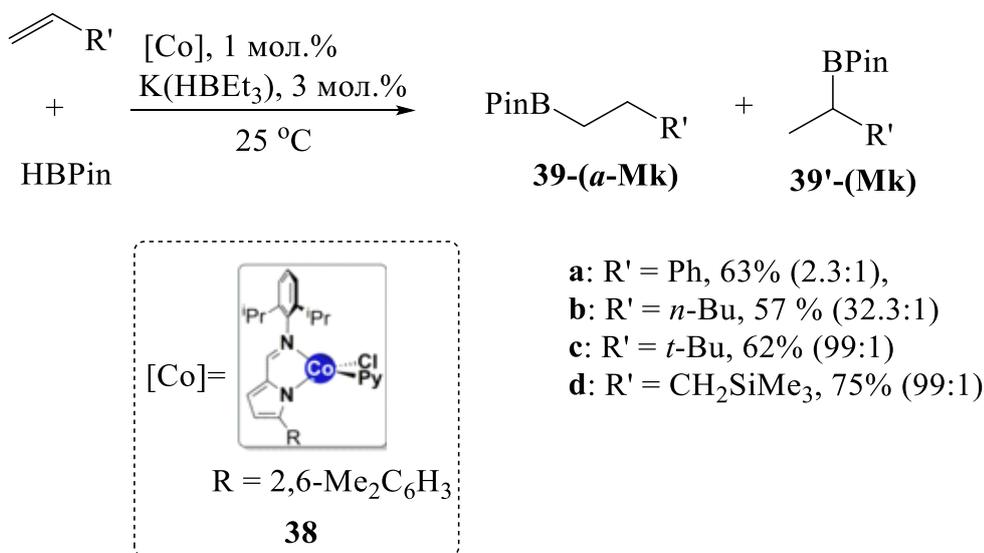
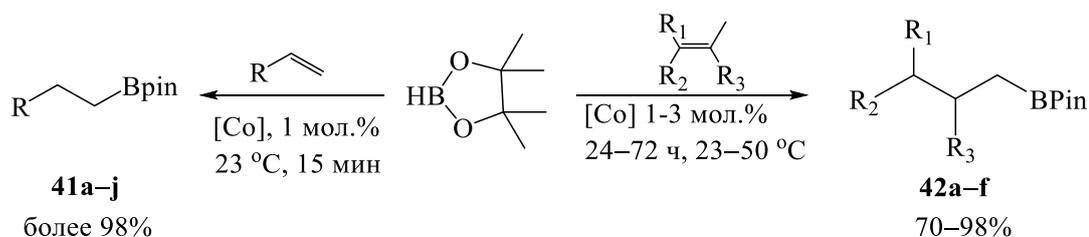


Схема 1.18 – Co-катализируемое гидроборирование алкенов

Разработаны [35] региоселективные катализаторы гидроборирования алкенов – бис(имино)пиридинаты кобальта **40a–c**, которые позволили с помощью реагента HBpin получить алкилборонаты **41a–j** на основе терминальных алкенов с выходами более 98 % при комнатной температуре (Схема 1.19). Для гидроборирования стерически затрудненных субстратов (1-метилциклогексен, α -пинен, 3-диметил-2-бутен и др.) был получен катализатор **40c** введением пирролидинового фрагмента 4-положении бис(имино)пиридинового хелата. При этом для увеличения выхода продуктов реакции **42a–f** требуется нагрев до 50 °C.



R = *i*-Pr (**a**), *n*-Hex (**b**), *t*-Bu (**c**), Cy (**d**),
 CH₂-Si(Me)₃ (**e**), CH₂-N(Me)₂ (**f**), (CH₂)₂-OBn (**g**),
 (CH₂)₄-OTs (**h**), Ph (**i**), (CH₂)₂-C(O)Me (**j**)

Стерически затрудненные алкены:

2-метилпент-2-ен (**a**),
 винилциклогексан (**b**),
 2,3-диметилбут-2-ен (**c**),
 1-метилциклогекс-1-ен (**d**),
 α-пинен (**e**),
 (*E*)-2,5-диметилгекс-3-ен (**f**)

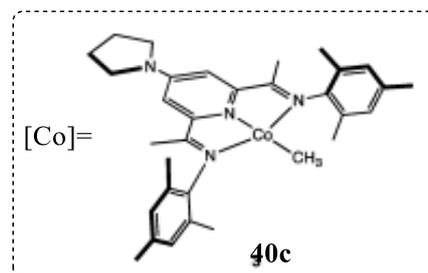
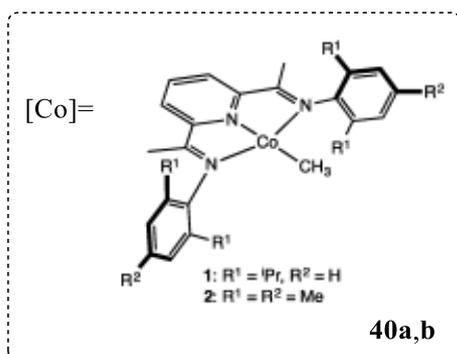


Схема 1.19 – Со-катализируемое гидроборирование алкенов

На примере *цис*- и *транс*-окт-4-ена показано, что в результате Со-катализируемого взаимодействия с HBPin с участием предкатализаторов **40a–c** образуется исключительно боран **43** по пути изомеризации-гидроборирования (Схема 1.20). Подобное селективное концевое присоединение BPin-группы к алкенам с внутренней двойной связью обычно характерно для металлов платиновой группы, что дополнительно подчеркивает практическую важность комплексов кобальта в органическом синтезе.

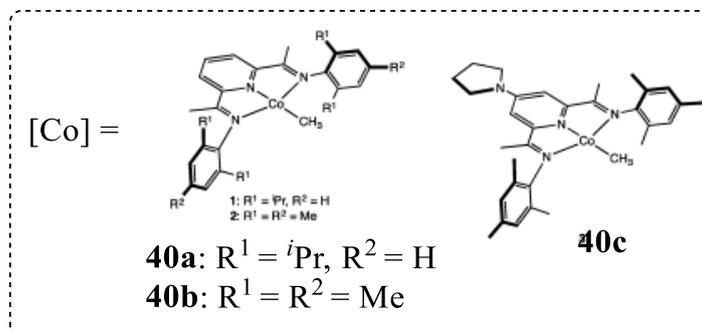
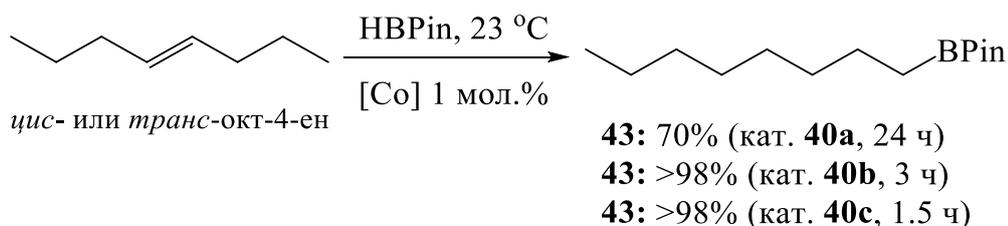
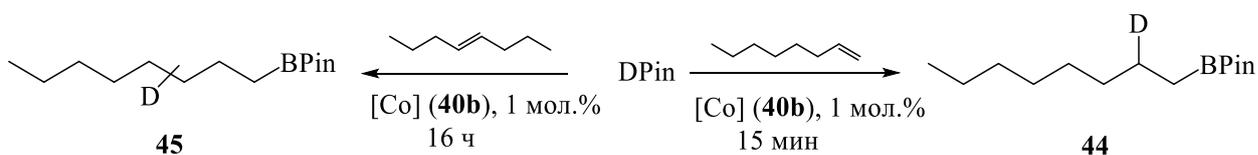


Схема 1.20 – Со-катализируемое взаимодействие *цис*- и *транс*-окт-4-ена с HBPin

Эксперименты с DBPin показали [35], что из окт-1-ена образуется исключительно 1-октилборонатный эфир **44** с дейтерием во 2-м положении (определено с помощью спектроскопии ЯМР ^2D и ^{13}C) (Схема 1.21). Анализ смеси продуктов реакции, полученных из окт-4-ена, с помощью спектроскопии ЯМР ^2D показал, что большая часть изотопной метки находится во внутренних (4–7) положениях октильной цепи алкилборного эфира **45** (в положениях 2 (11 %) и 3 (20 %)). Примечательно, что в концевых положениях (1 или 8) D не обнаружен.

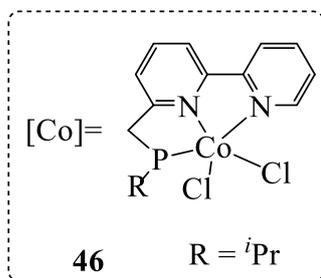
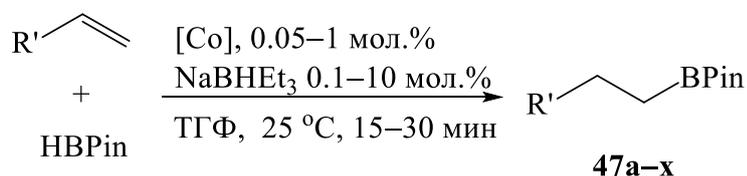


2 позиция: 11%
 3 позиция: 20%
 4-7 позиции: 69%
 1 или 8 позиции: нет D

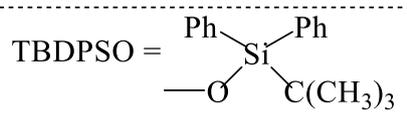
Схема 1.21 – Со-катализируемое взаимодействие окт-1-ена и (*цис/транс*)-окт-4-ена с DBPin

Данный метод диастереоселективного гидроборирования с участием алкильного 2,2':6',2''-терпиридината кобальта в качестве предкатализатора удалось распространить на ряд 2- и 3-замещенных инденов [36].

Разработан катализатор на основе кобальта [$(i\text{PrPNN})\text{CoCl}_2$] **46** для получения алкилборонатов гидроборированием ароматических (виниларенов) и алифатических α -олефинов различной структуры с помощью пинаколборана (Схема 1.22) [37]. Метод позволяет в мягких условиях реакции с высокой конверсией, регио- и хемоселективностью на широком круге субстратов получать алкилборонаты **47a-x** при загрузке катализатора всего 0.05 мол. %.



72–97% R': *i*-PrCH₂- (**a**), PhCH₂- (**b**), Cy (**c**),
Me₃SiCH₂- (**d**), TBDPSO(CH₂)₄- (**e**),
Cl-(CH₂)₄- (**f**), Et₂NCH₂- (**g**),
Me₂NC(O)(CH₂)₂- (**h**), EtOCH₂- (**i**),
2-метилциклогексанон (**j**),
EtC(O)(CH₂)₂- (**k**), -циклогексенил (**l**)



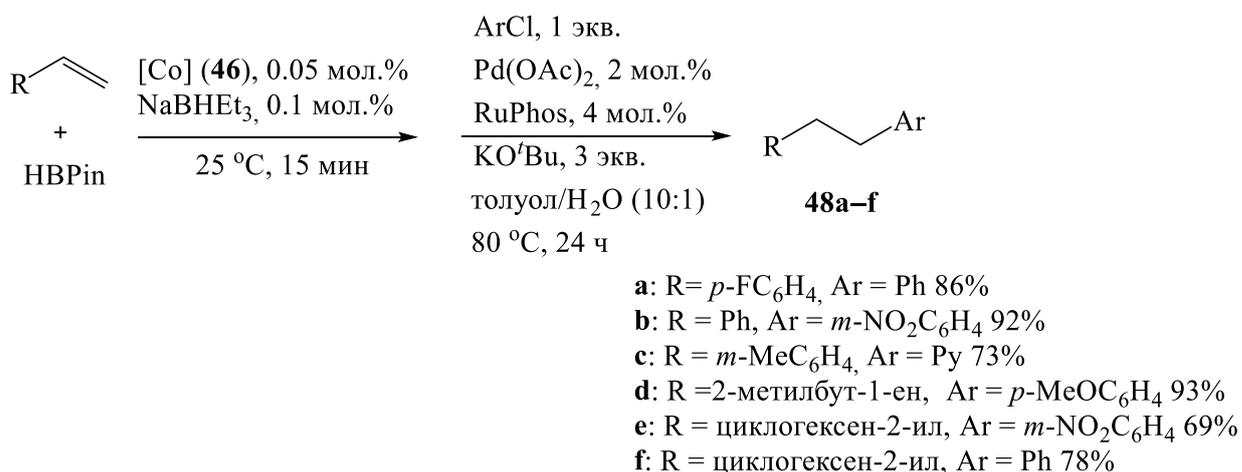
80–97% R' (Ar): 3-MeC₆H₄- (**m**), 4-MeC₆H₄- (**n**),
1,4-Me₂C₆H₃- (**o**), 4-MeOC₆H₄- (**p**),
4-^tBuOC₆H₄- (**q**), 4-FC₆H₄- (**r**), 3-FC₆H₄- (**s**),
4-ClC₆H₄- (**t**), 4-BrC₆H₄- (**u**),
4-ацетоксиC₆H₄- (**v**), -Napht (**w**),
9H-карбазол (**x**)

Схема 1.22 – Селективное Со-катализируемое взаимодействие α -олефинов с HBPin в присутствии NaBHET₃

Каталитическая активность системы [Co]/NaBHET₃ очень чувствительна к характеру замещения олефинов. Например, для 4-винилциклогексена гидроборирование концевой двойной связи происходит селективно без

гидроборирования внутренней (боран **47i**, 96 %, Схема 1.22). Гем-дизамещенные ароматические и алифатические олефины, например, 2-метил-1-пентен или α -метилстирол, не вступают в реакцию даже при увеличении загрузки катализатора до 5 мол.%. Еще более примечательно, что 2-аллилциклогексанон или 6-гептен-3-он взаимодействуют с HBpin исключительно по связи $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ (**47j** 92 %, **47k** 76 %), при этом кето-группа в реакцию не вступает (Схема 1.22).

Алкилборонаты **47a–x** были *in situ* вовлечены в катализируемую палладием реакцию Сузуки-Мияуры с арилхлоридами с получением соединений **48a–f** (Схема 1.23). Это первый одnoreакторный процесс прямого алкил-арилсочетания исходя из алкенов, арилхлоридов и HBpin .



RuPhos – 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диизопропокси-1,1'-бифенил

Схема 1.23 – Pd-катализируемое *one-pot* кросс-сочетание алкилборонатов с арилхлоридами, палладием

В работах [38, 39] сообщается о первых примерах применения ряда N-фосфиноамидинат-лигированных комплексов кобальта **C1–7** в процессах изомеризации-гидроборирования алкенов (1,1-дизамещенных (геминальных), внутренних, три- и тетразамещенных) с использованием пинаколборана (Схема 1.24). Реакции протекают с высоким выходом боранов **49–54** в мягких условиях (комнатная температура) при относительно низкой концентрации комплекса Co (1–5 мол. %), обычно без растворителя. Наиболее высокая конверсия целевого продукта достигается при использовании катализатора **C1**.

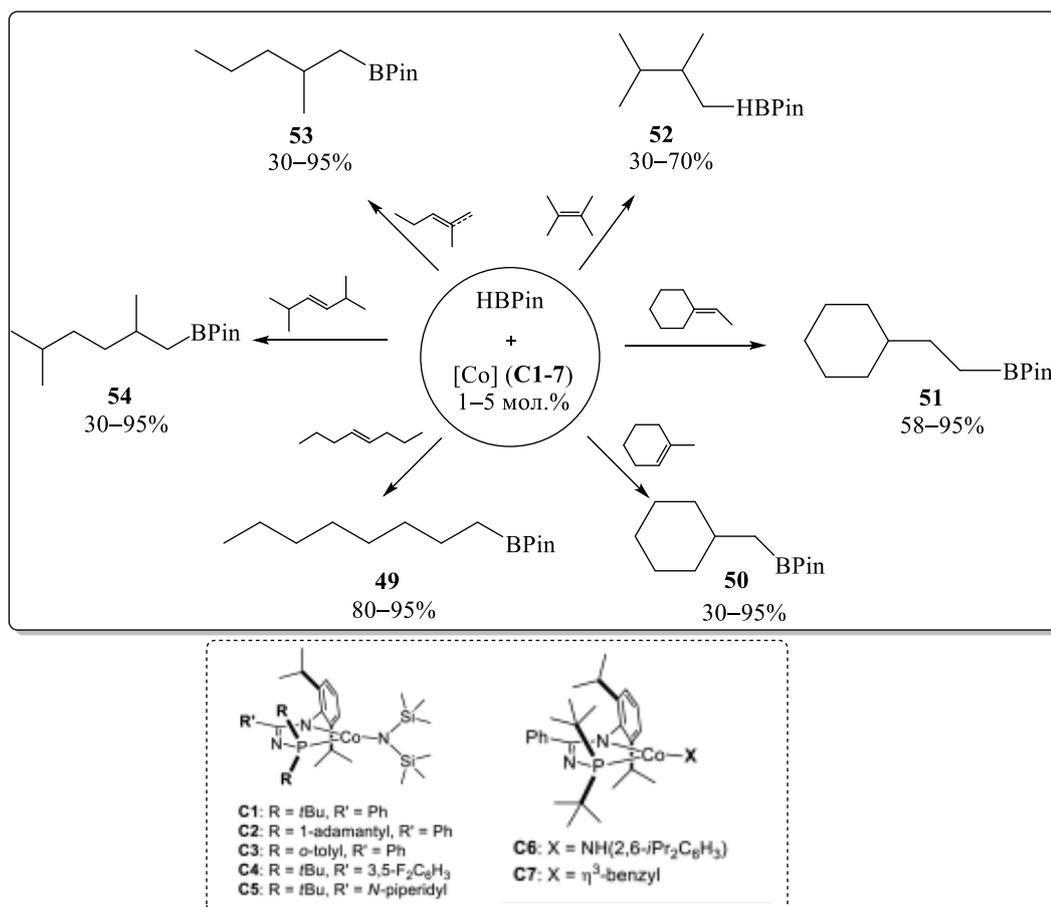


Схема 1.24 – Со-катализируемые процессы изомеризации/гидроборирования разветвленных алкенов с помощью HBPin в присутствии NaBHET₃

Аналогичная реакционная способность в реакциях гидроборирования зарегистрирована для комплекса кобальта (II) **55** (Рисунок 1.2) с N-фосфиноамидинатным лигандом [38,39]. Помимо пинаколборана (HBPin) в данной реакции можно успешно использовать 1,3-диметил-1,3-диаза-2-борадициклопентан либо бензо-1,3,2-диазaborolan.

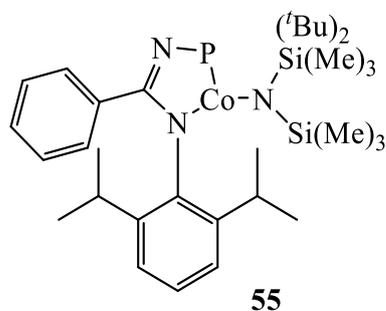


Рисунок 1.2 – Комплекс **55**

Ni-катализируемые реакции гидроборирования алкенов

Примеры использования комплексов Ni в реакции гидроборирования алкенов немногочисленны. Обнаружены две работы 1990-х годов по гидроборированию алкенов с помощью пинаколборана [40] или катехолборана [41] под действием соединений фосфиновых комплексов Ni и две современные работы [42, 43]. Однако комплексы никеля, как и других вышеупомянутых металлов первого ряда *d*-блока, показали большие перспективы в качестве катализаторов для построения связи В–С реакцией гидроборирования ненасыщенных соединений.

Так, метод [42] образования связи В–С гидроборированием замещенных стиролов с помощью пинаколборана предполагает использование в качестве предкатализатора (NHC)-фосфин-никелевого комплекса $L\text{MeS}(\text{Cy}_3\text{P})\text{NiCl}_2$ [$L\text{MeS}$: 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)-имидазол-2-илиден] в присутствии активатора $t\text{BuOK}$. В данном комплексе традиционные фосфиновые лиганды заменены на карбеновый $L\text{MeS}$, что и определяет высокую региоселективность реакции даже с участием субстратов, имеющих стерические затруднения (Схема 1.25).

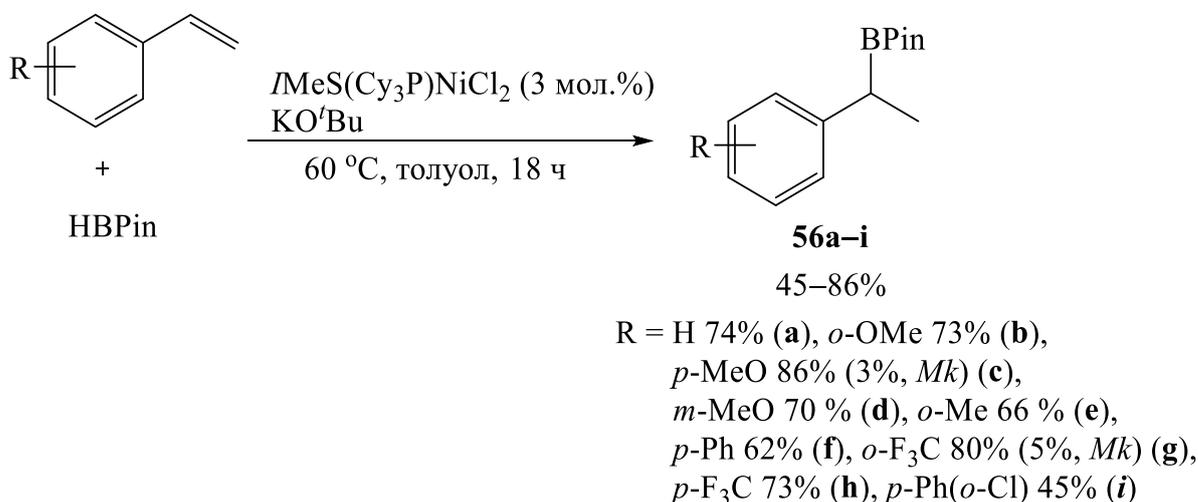


Схема 1.25 – Катализируемое комплексом $L\text{MeS}(\text{Cy}_3\text{P})\text{NiCl}_2$ гидроборирование замещенных стиролов в присутствии $t\text{BuOK}$

1,2-Дизамещенные ароматические олефины (пент-1-ен-1-илбензол, *транс*-стильбен, 1- или 2-винилнафталин) также селективно вступают в данную реакцию

по правилу Марковникова с образованием соответствующих боранов с выходами до 69–89 %.

Карбеновый комплекс никеля $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{IMes})\text{Cl}]$ **57** катализирует антимарковниковское гидроборирование алкенов с помощью катехолборана НВСат в присутствии каталитических количеств KO^tBu (Схема 1.26) [43].

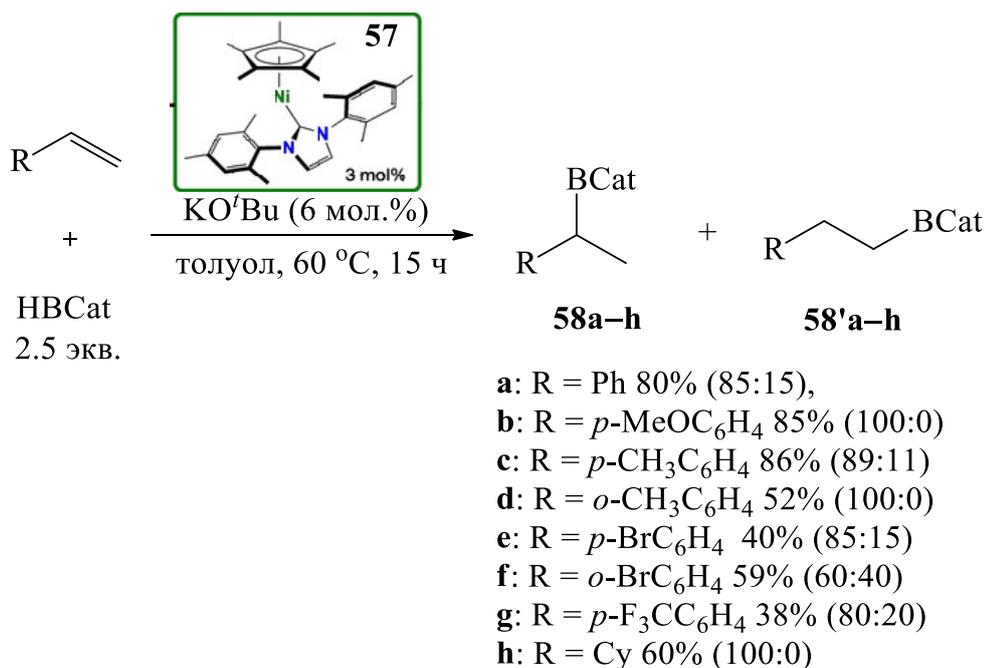


Схема 1.26 – Гидроборирование алкенов с помощью НВСат, катализируемое карбеновым комплексом никеля

Выявлены субстраты, которые плохо или не избирательно вовлекаются в реакцию с НВСат или образуют нестабильный продукт. Например, продукт гидроборирования *цис*-стильбена при выделении методом колоночной хроматографии разлагается. А *транс*-стильбен в отличие от своего *цис*-изомера или 1-фенилциклогексен вовсе не реакционноспособны в данной системе. 1-Метилстирол, *p*-цианостиро́л, коричный хлорид и 1-гептен образуют сложные неидентифицируемые смеси продуктов, несмотря на достаточно высокую конверсию.

Использование HBPin вместо HBCat позволяет получать разветвленный продукт гидроборирования как основной в случае стирола, *p*-трифторметилстирола и *p*-метоксистирола.

С помощью спектроскопии ЯМР (^1H , ^{11}B), циклической вольтамперометрии и квантовохимических расчетов (DFT) проведены механистические исследования данной реакции. Предполагается, что первоначально происходит восстановление предкатализатора Ni(II) до активных частиц Ni(I) с сопутствующим высвобождением H_2 . В образовании промежуточных никель-гидридных соединений, которые затем восстанавливаются до Ni(I)-активных соединений, отмечена решающая роль алкокси-катехолатоборгидридных соединений, образующихся по реакции, *трет*-бутоксид калия с катехолбораном.

В работе 2024 года [44] предложен метод дифункционализации алкенов по реакции Ni-катализируемого 1,2-борилалкинилирования алкенов с помощью борного реагента B_2Pin_2 как способ получения трехмерных хиральных борорганических соединений **59**. В реакцию вовлечены алкены с различными карбонильными группами (амиды, сульфинамиды, кетоны и сложные эфиры (Схема 1.27).

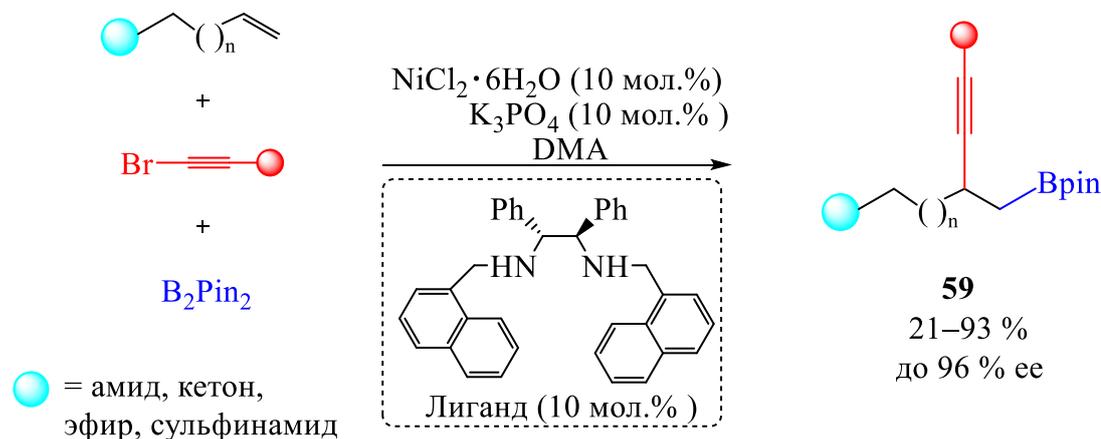


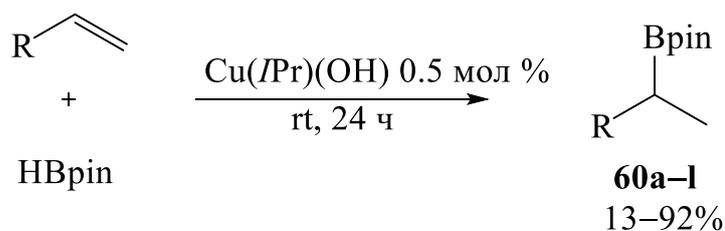
Схема 1.27 – Ni-катализируемое 1,2-борилалкинилирование алкенов с помощью B_2Pin_2

Продукты данной трехкомпонентной каталитической реакции (бораны **59**) содержат борильные, алкинильные и карбонильные функциональные группы с ортогональной реакционной способностью к синтезу, в связи с чем авторы

предлагают три способа их дальнейшей функционализации с целью получения ценных для органического синтеза продуктов.

Си-катализируемые реакции гидроборирования алкенов

Разработан эффективный и атом-экономичный способ гидроборирования функционально-замещенных виниларенов по Марковникову с использованием легко синтезируемого катализатора – соединения одновалентной меди $\text{Cu}(\text{IPr})(\text{OH})$ [где IPr – 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-имидазол-2-илиден] [45]. Реакция чувствительна к положению заместителя в бензольном кольце. Так, субстраты с электронакцепторными группами в *пара*-положении успешно вступают в реакцию в отличие от *орто*-аналогов из-за стерических затруднений. Участие *n*-метокси, *о*-, *м*-хлор- или *n*-трифторзамещенных стиролов в данной реакции требует удвоенного количества катализатора (1.0 мол. %) (Схема 1.28).



IPr = 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илиден

- a:** R = Ph 98%
- b:** R = *p*-ClC₆H₄ 73% (87%, [Cu] 1 мол.%)
- c:** R = *p*-NCC₆H₄ 92%
- d:** R = *p*-F₃C-C₆H₄ 65% (79%, [Cu] 1 мол.%)
- e:** R = *p*-FC₆H₄ 57%
- f:** R = *p*-MeC₆H₄ 91%
- g:** R = *p*-MeOC₆H₄ 34%
- h:** R = *p*-BpinC₆H₄ 95%
- i:** R = *m*-MeC₆H₄ 87%
- j:** R = *m*-ClC₆H₄ 59% (77%, [Cu] 1 мол.%)
- k:** R = *o*-MeC₆H₄ 13%
- l:** R = *o*-ClC₆H₄ 10% (14%, [Cu] 1 мол.%)

Схема 1.28 – Гидроборирование алкенов с помощью пинаколборана, катализируемое $\text{Cu}(\text{IPr})(\text{OH})$ **1**

Выходы продуктов **60a-l** определены с помощью спектроскопии ЯМР ¹H с использованием 2,4,6-триметилбензальдегида в качестве внутреннего стандарта.

Для определения выхода *n*-фторзамещенного продукта **60e** использовали спектроскопию ЯМР ^{19}F относительно 4-фторбензойной кислоты.

Использование медного катализатора DTBM-Segphos в присутствии основания $\text{Bu}'\text{OK}$ в реакции гидроборирования пинаколбораном [46] позволяет получать практически важные β -хиральные алкилпинаколборонаты **61a–q** с высокой энантиоселективностью (до 99 % *ee*) на основе 1,1-дизамещенных алкенов с алкильными, силильными и аминными заместителями (Схема 1.29).

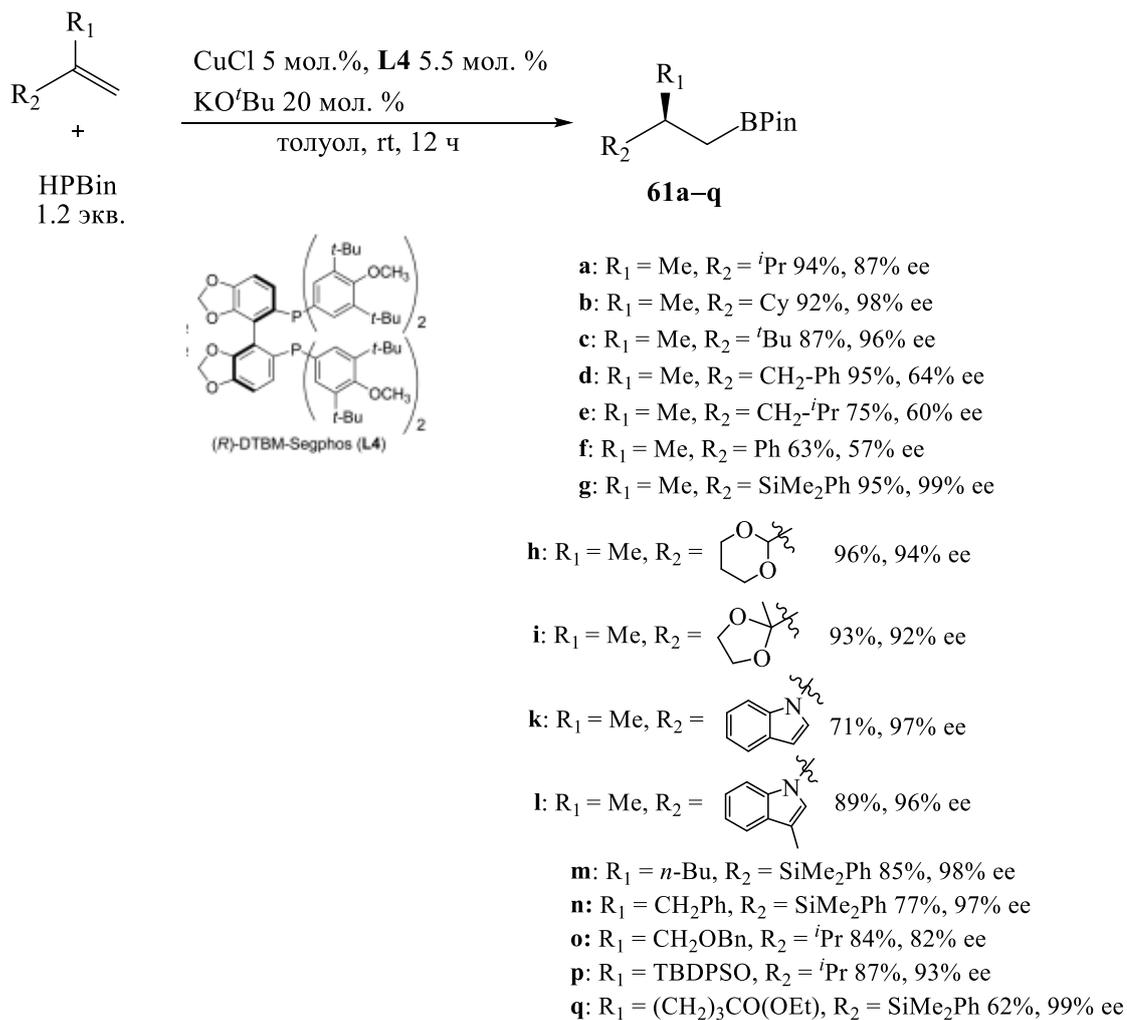


Схема 1.29 – Cu-катализируемое энантиоселективное гидроборирование 1,1-дизамещенных алкенов

Абсолютную конфигурацию продуктов окисления, полученных на основе алкилпинаколборонатов **61a–q**, определяли путем сравнения с известными в литературе оптически активными спиртами.

На примере бороната **61g** осуществлены трансформации связи В–С в связи С–С и С–N путем гетероарилирования, кросс-сочетания по Сузуки, алкенилирования с помощью реактива Гриньяра, аминирования и алкинилирования (Схема 1.30), что наглядно демонстрирует возможности практического использования продуктов реакции в органическом синтезе [46].

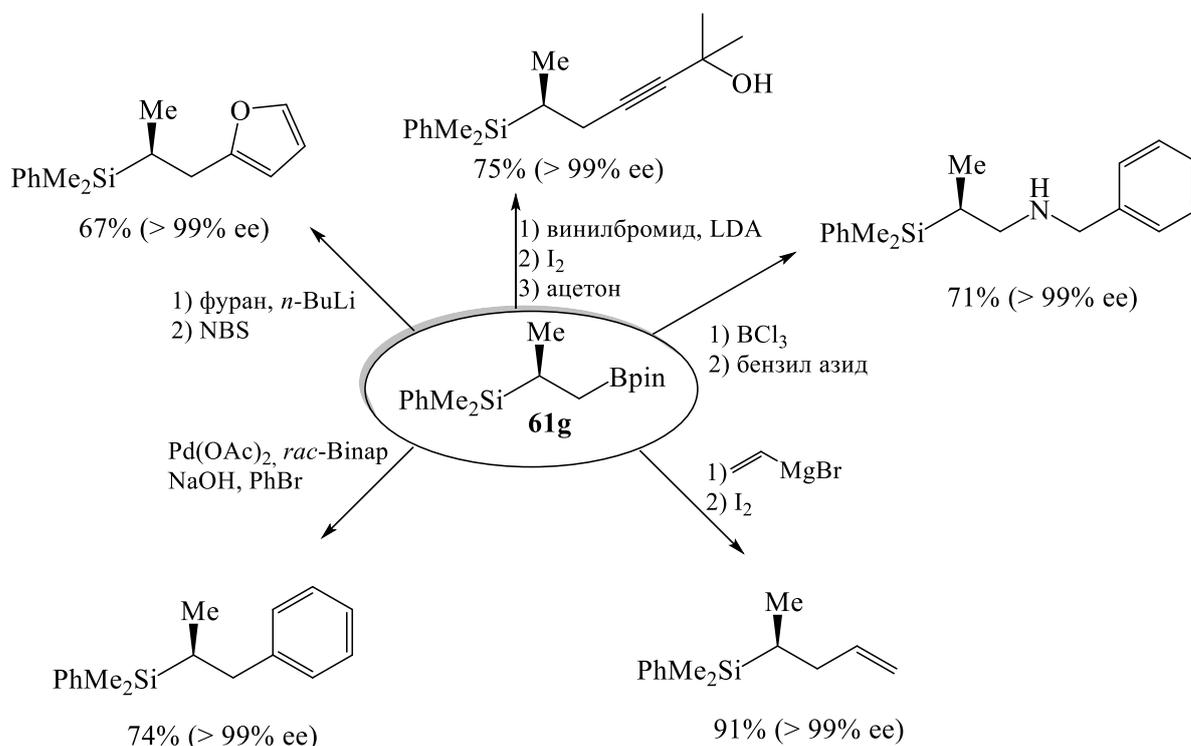


Схема 1.30 – Трансформации хирального продукта **61g**

На основе данных ¹H ЯМР спектроскопии и квантовохимических расчетов авторами предложен механизм Cu-катализируемой реакции 1,1-дизамещенных алкенов. Две основные стадии реакции включают внедрение алкена по связи Cu–H каталитически активного интермедиата LCu–H и переметаллирование алкила меди с помощью HВpin с образованием продукта **62** и LCuH (Схема 1.31).

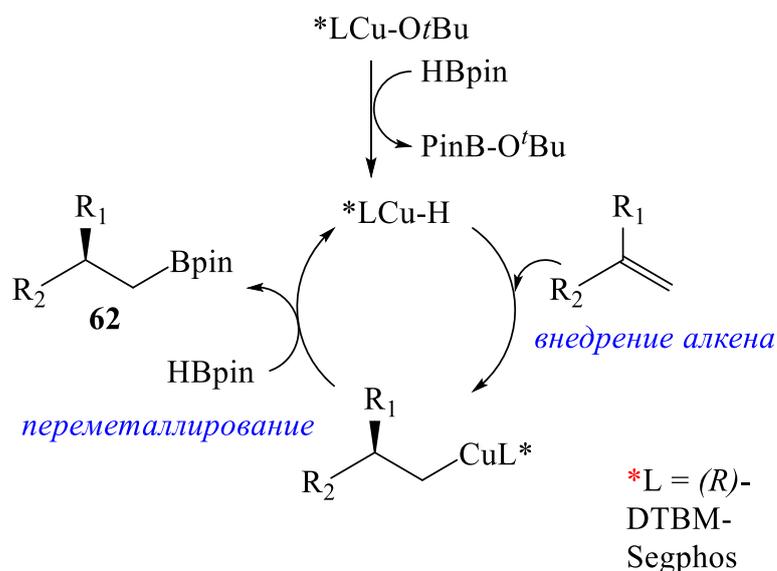


Схема 1.31 – Предлагаемый каталитический цикл гидроборирования 1,1-дизамещенных алкенов с помощью HBpin с участием медного катализатора

Разработан эффективный метод [47] образования связей C–B в результате процесса 1,6-гидроборирования метидов *n*-хинона с помощью B_2pin_2 , катализируемого соединениями Cu(II) (Схема 1.32). Продукты гидроборирования **63a–q** получены с хорошими выходами в мягких условиях. В данной реакции продемонстрирована хорошая совместимость функциональных групп.

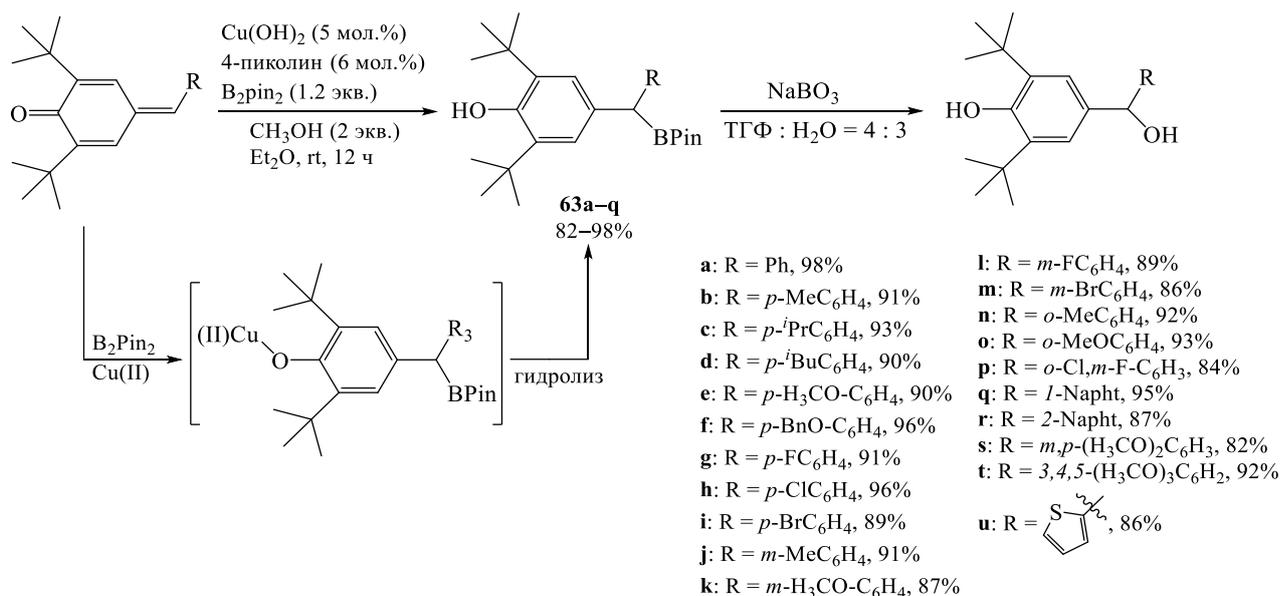


Схема 1.32 – Cu(II)-катализируемое 1,6-гидроборирование метидов *n*-хинона с помощью B_2pin_2

Теоретические исследования, в которых с помощью квантово-химических методов изучены механизмы металл-катализируемых реакций гидроборирования-изомеризации терминальных олефинов в сравнении с аналогичными процессами для изомерных внутренних алкенов в присутствии металлов Mn, Fe, Co, Ni, опубликованы в работе [48].

Таким образом, использование более экономичных и экологичных катализаторов на основе переходных металлов первого ряда *d*-блока (Sc, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) в методах построения связи В–С по реакции гидроборирования представляет альтернативу методам с участием катализаторов на основе благородных металлов (Au, Ag, Pt, металлы платиновой группы).

1.2 Дегидрогенативное борилирование олефинов, катализируемое комплексами переходных металлов первого ряда *d*-блока (Ti, Fe, Co, Ni, Cu)

Одним из способов образования связи В–С является реакция борилирования непредельных соединений. Среди широкого круга известных методов борилирования (деаминативное, дегалогенативное, декарбоксилативное и др.) особое внимание привлекает метод дегидрогенативного С–Н борилирования алкенов, которое является простым, эффективным и в то же время малоизученным методом получения практически важных 1-алкенилборанов. Производные 1-алкенилборанов являются основными строительными блоками для получения π -сопряженных органических фотофизических и электронных устройств [49–53], а также используются для синтеза многих природных и биологически активных соединений [54–57].

В качестве борилирующих агентов в данной реакции используются практически те же реагенты, что и в реакции гидроборирования алкенов (пинаколборан, бис(пинакол)диборан, катехолборан, 2,3-дигидро-1*H*-1,3,2-бензодиазаборол др.) (Схема 1.33).

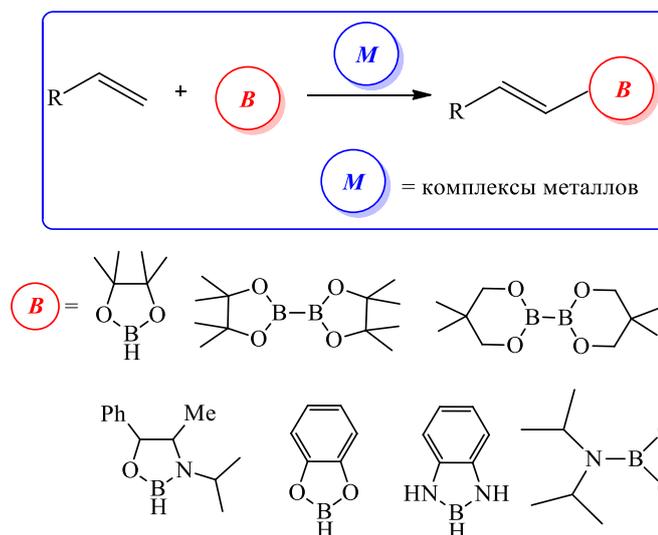


Схема 1.33 – Металл-катализируемое дегидроборилирование алкенов различными борирующими реагентами

Реакция дегидрогенативного борилирования алкенов – это достаточно новая реакция и изучена в основном на катализаторах, в составе которых имеются драгоценные металлы (иридий, родий, рутений, палладий, платина, палладий). Об использовании комплексов недорогих переходных металлов *d*-блока первого ряда в реакциях борилирования олефинов приведены данные в немногочисленных публикациях, но, как оказалось, подобные комплексы уже зарекомендовали себя как эффективные и экономичные катализаторы. В данной главе освещены методы дегидроборилирования алкенов с участием комплексов Ti, Fe, Co, Ni, Cu.

Ti-катализируемое дегидроборилирование алкенов

В исследованиях Мотри [58,59] обсуждается реакция борилирования этилена с O- и N-содержащими борирующими реагентами (катехолбораном HBcat и бензо-1,3,2-диазaborоланом HBOp) под действием титанового катализатора $(Cp^*)_2Ti(CH_2)_2$ **64** (Схема 1.34).

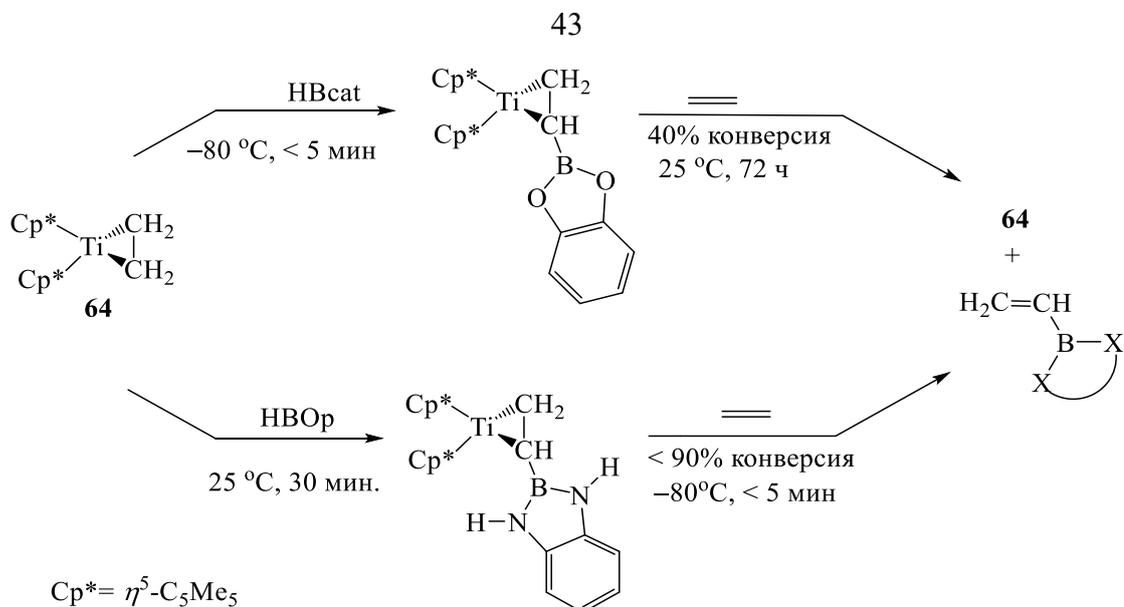


Схема 1.34 – $(\text{Cp}^*)_2\text{Ti}(\text{CH}_2)_2$ -катализируемое борилирование этилена с помощью бензо-1,3,2-диазаборолана и катехолборана

Авторы полагают, что реакция раскрытия кольца титанадикаклопропана **64** инициируется бораном с образованием комплекса алкил(гидрид)титана(II) **65**, который подвергается β -H гидридному элиминированию (Схема 1.35) с образованием винилборана **66**.

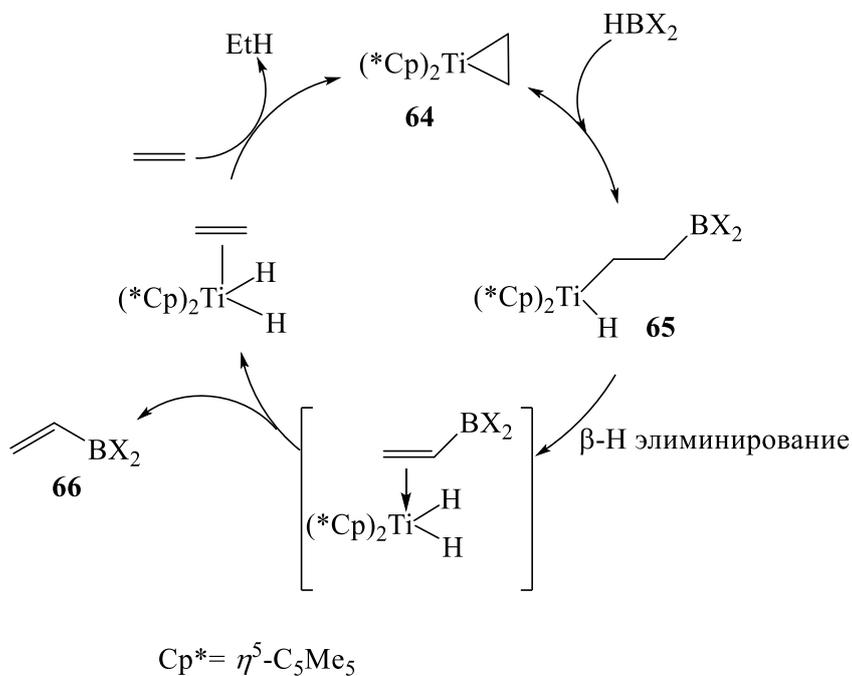


Схема 1.35 – Предлагаемый авторами [58] механизм дегидроборилирования этилена, катализируемый $(\text{Cp}^*)_2\text{Ti}(\text{CH}_2)_2$ **64**

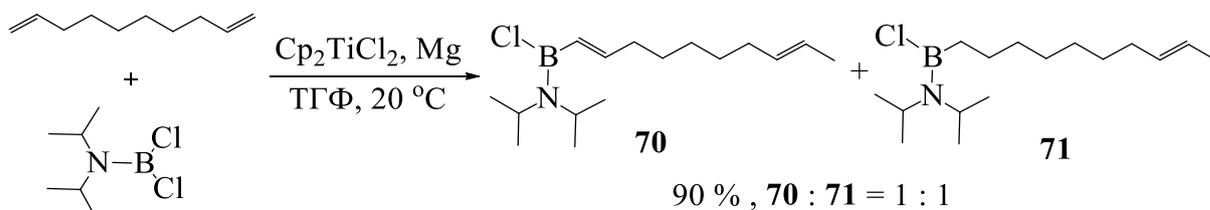


Схема 1.37 – Ti-катализируемое борилирование 1,9-декадиена с помощью $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$

Образовавшаяся в результате изомеризации внутренняя двойная связь в соединениях **70** и **71** не вовлекается в реакцию с избытком исходного $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$. Для проверки данного предположения в реакцию с Pr_2NBCl_2 были вовлечены ациклические и циклические олефины, содержащие внутреннюю двойную связь (окт-2-ен и *цис*-циклооктен). Эксперименты показали, что указанные олефины не вступают в реакцию с $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$.

Авторами [60] предложена схема Ti-катализируемой реакции борилирования олефинов с помощью $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$ (Схема 1.38). На первой стадии происходит восстановление координационно-ненасыщенного Cp_2TiCl_2 до « Cp_2Ti » под действием металлического магния. На следующей стадии $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$ присоединяется к « Cp_2Ti » с разрывом связи B–Cl, давая комплекс **I**. В результате внедрения α -олефина по связи Ti–B в комплексе **I** образуется комплекс **II**. Далее в результате β -гидридного переноса образуется гидридный комплекс титана **III** и 1-алкенилбораны **67a–d**, **68a,b**, **70**. Затем гидридный комплекс титана **III** взаимодействует с $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$ и через стадию восстановительного элиминирования HCl возвращается в каталитический цикл в виде интермедиата **I** (путь А). Образовавшийся в ходе реакции гидридный комплекс титана **III** также реагирует с исходным α -олефином, превращаясь в комплекс **IV**, переметаллирование которого с помощью $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$ дает продукт гидроборирования **69a,b**, **71** с одновременной регенерацией исходного Cp_2TiCl_2 .

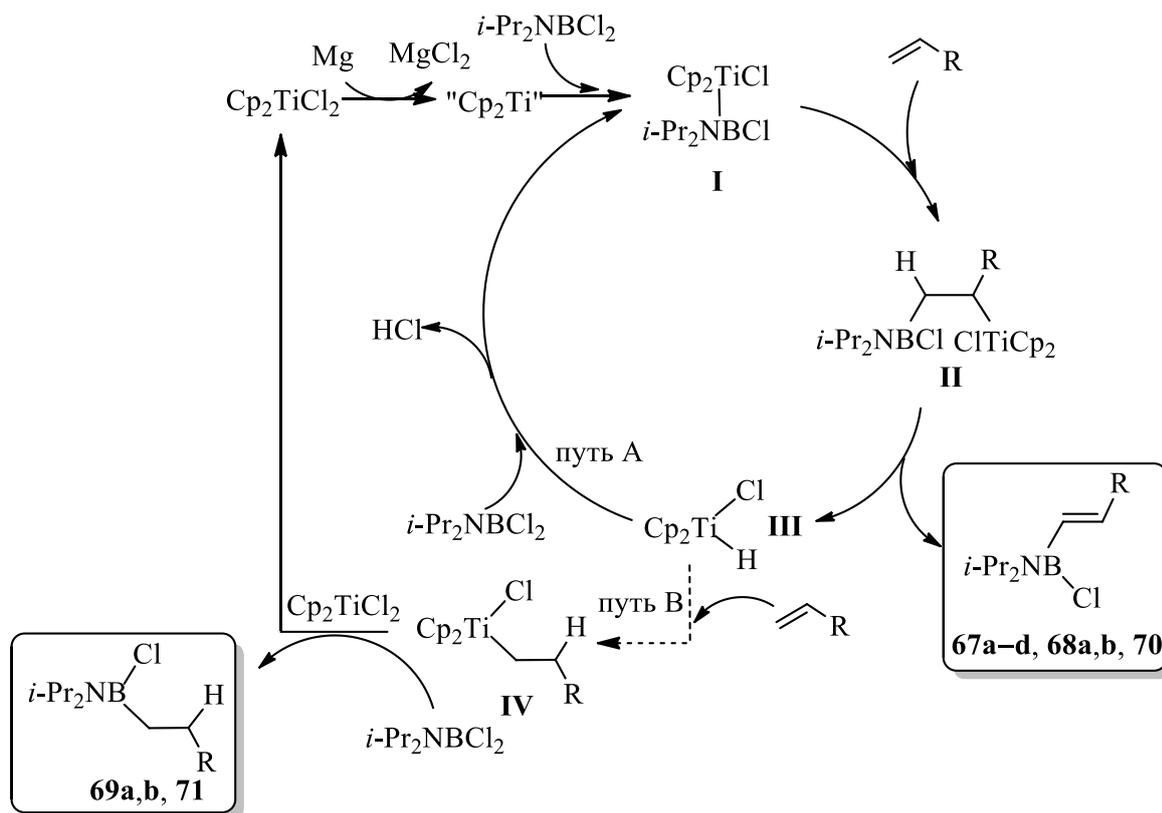
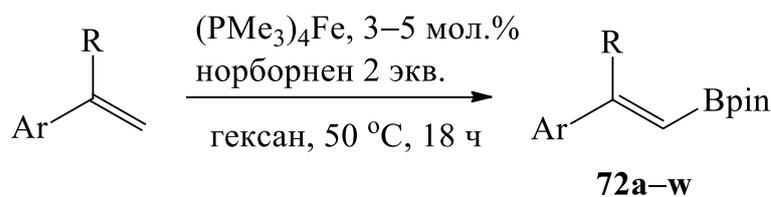


Схема 1.38 – Предполагаемый каталитический цикл реакции борилирования α -олефинов с помощью $i\text{-Pr}_2\text{NBCl}_2$ под действием Cp_2TiCl_2 в присутствии Mg

Fe-катализируемое дегидроборилирование алкенов

В работе [61] сообщается о каталитическом дегидроборилировании моно- и дизамещенных виниларенов с помощью пинаколборана под действием комплекса $(\text{PMe}_3)_4\text{Fe}$ в присутствии в качестве акцепторов водорода алкенов с селективным получением *E*-винилборонатных эфиров **72a-w** (Схема 1.39). В качестве акцепторов водорода исследованы норборнен, норборнадиен, гекс-1-ен, циклогексен, однако реакция с участием норборнена продемонстрировала как высокую селективность, так и высокие выходы. Присутствие акцептора водорода необходимо для регенерации активного катализатора $\text{Fe}(0)$, что позволяет избежать конкурирующей реакции гидрирования виниларенов. При проведении реакций в полярных растворителях целевые продукты не образуются. Влияние природы растворителя в ряду 1,4-диоксан \sim ТГФ $>$ толуол $>$ гексан является результатом координирующей способности молекулы растворителя.



- | | |
|--|--|
| a: R = Me, Ar = Ph 93% | m: R = H, Ar = <i>p</i> - ^t BuC ₆ H ₄ 80% |
| b: R = Me, Ar = <i>p</i> -MeC ₆ H ₄ 94% | n: R = H, Ar = <i>p</i> -FC ₆ H ₄ 80% |
| c: R = Me, Ar = <i>p</i> -F ₃ CC ₆ H ₄ 75% | o: R = H, Ar = <i>p</i> -Bpin 74% |
| d: R = Me, Ar = <i>p</i> - ^t BuC ₆ H ₄ 86% | p: R = H, Ar = <i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ 91% |
| e: R = Me, Ar = <i>p</i> -F ₃ COC ₆ H ₄ 86% | q: R = H, Ar = <i>p</i> -PhC ₆ H ₄ 75% |
| f: R = Me, Ar = <i>p</i> -MeSO ₂ C ₆ H ₄ 80% | r: R = Ph, Ar = Ph 74% |
| g: R = Me, Ar = <i>m</i> -FC ₆ H ₄ 89% | s: R = Ph, Ar = <i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ 74% (<i>E/Z</i> =1:2) |
| h: R = Me, Ar = <i>m</i> -MeOC ₆ H ₄ 89% | t: R = ⁱ Bu, Ar = Ph 88% |
| i: R = Me, Ar = 3,5-Me ₂ C ₆ H ₃ 79% | u: R = Et, Ar = Ph 83% |
| j: R = H, Ar = Ph 90% | v: R = <i>n</i> -Pr, Ar = Ph 82% |
| k: R = H, Ar = Ph 89%, 82% | w: R = <i>n</i> -Hex, Ar = Ph 85% |
| l: R = H, Ar = <i>p</i> -MeC ₆ H ₄ 88% | |

Схема 1.39 – Селективное дегидрогенативное борилирование стиролов с помощью пинаколборана под действием катализатора (PMe₃)₄Fe

Fe-катализируемое борилирование виниларенов с последующими трансформациями *in situ* полученных винилборонатных эфиров через реакции галогенирования, окисления, Pd-катализируемого кросс-сочетания в различные органические соединения **73–76** реализовано как одnoreакторный метод функционализации виниловых связей C–H (Схема 1.40).

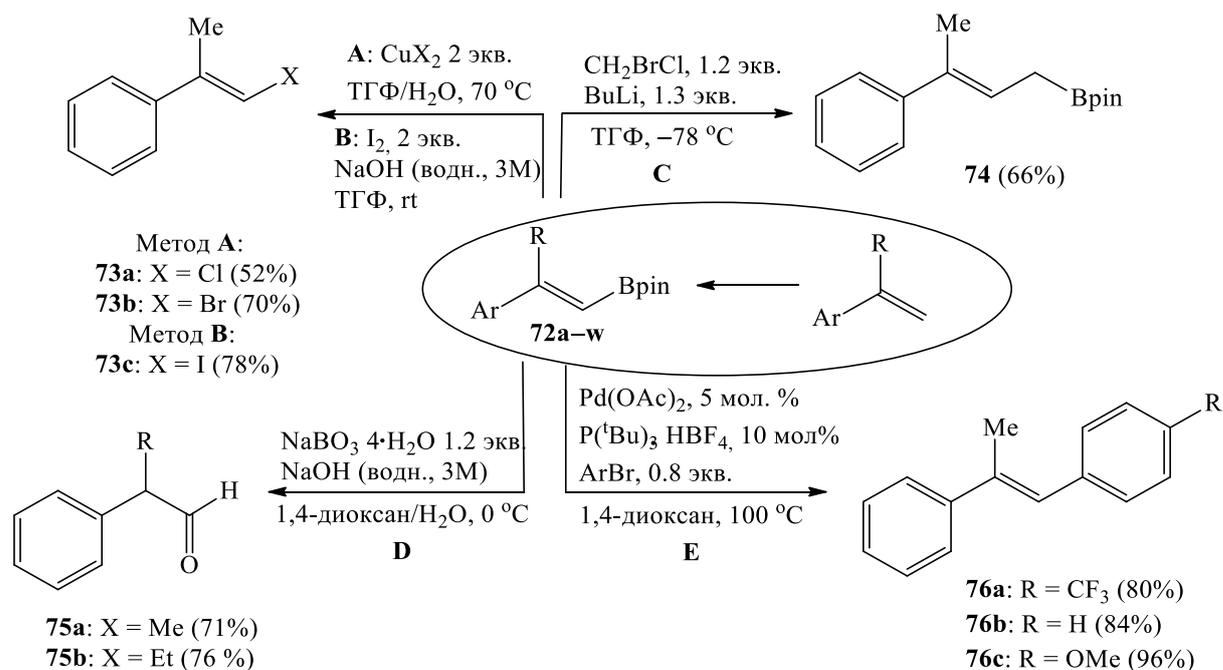
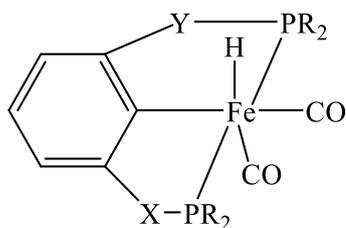


Схема 1.40 – One-pot методы функционализации винильной связи C–H алкенилборанов **72a–w**

В работе [62] приведен пример использования в реакциях борилирования алкенов циклометаллированных карбонильных хелатных комплексов железа **77a–e** (Рисунок 1.3), где дополнительно используется УФ-облучение.

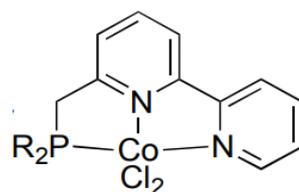


- 77a:** X = Y = O, R = *i*Pr
77b: X = Y = O, R = Ph
77c: X = Y = O, R = *t*Bu
77d: X = O, Y = NH, R = *i*Pr
77e: X = Y = NH, R = *i*Pr

Рисунок 1.3 – Циклометаллированные карбонильные комплексы железа **77a–e**

Со-катализируемое дегидроборилирование алкенов

Каталитический метод контролируемого дегидрогенативного моно- и диборилирования алкенов с помощью B_2pin_2 под действием кобальтовых катализаторов **78a,b** (Рисунок 1.4) представлен в работе [63].



R = *t*Bu (**78a**), *i*Pr (**78b**)

Рисунок 1.4 – Комплексы Co **78a,b**

Метод позволяет с высокой селективностью на основе различных арилалкенов, в том числе функционально-замещенных, получать *транс*-алкенилбораны **79a–n** либо диборилалкены **80a–n** в зависимости от соотношения комплекса Co и сокатализатора CsF (Схема 1.41). Для получения *транс*-алкенилборанов **79a–n** с высокими выходами достаточно 0.4 эквивалента CsF. При увеличении количества CsF до 1 эквивалента каталитическая система на основе **78a** эффективна для получения 1,1-диборилалкенов **80a–n**. Моно- и дибораны **79a–n**, **80a–n** выделяли с помощью флэш-хроматографии, поскольку практически все они устойчивы к окислению на воздухе и действию влаги.

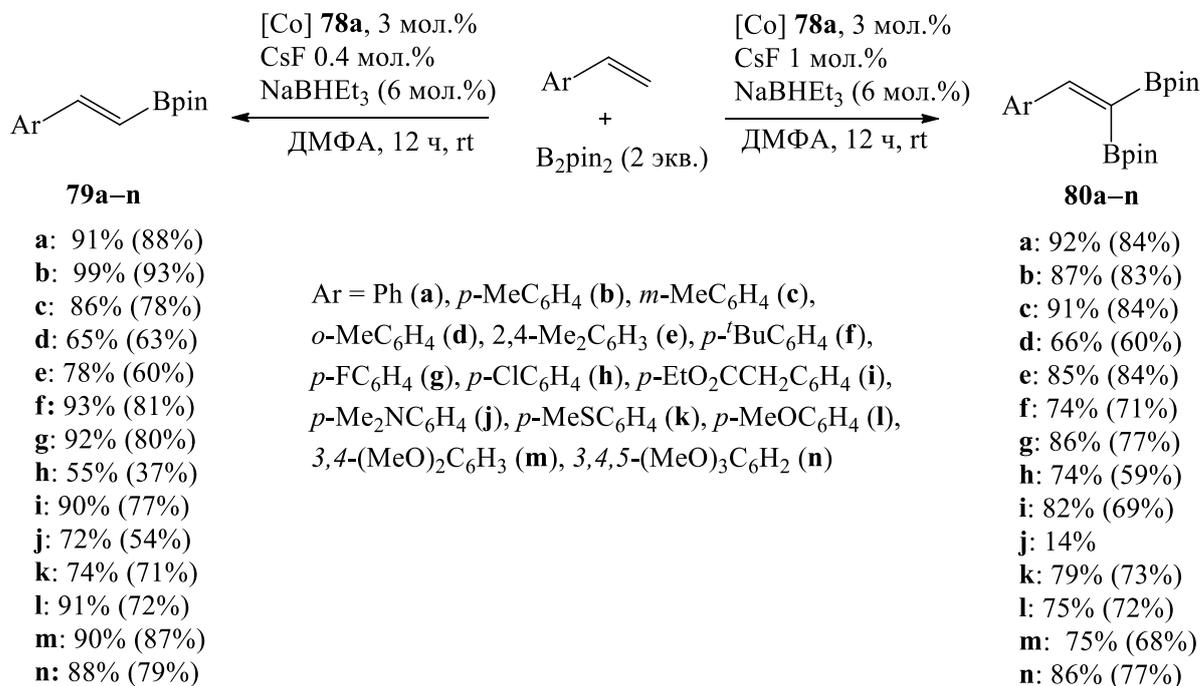
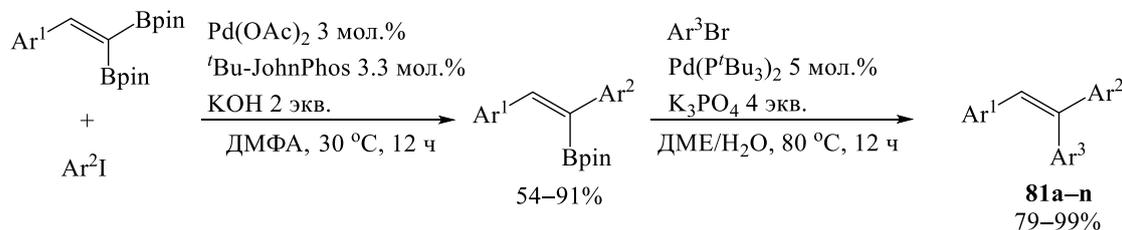


Схема 1.41 – Co-катализируемое моно- и диборилирование замещенных арилалкенов (выходы продуктов определены по ЯМР ¹H, в скобках указаны выходы выделенных продуктов)

1,1-Диборилалкены **80a–n** имеют большой синтетический потенциал в качестве строительных блоков для получения триарилалкенов **81a–n**, что было продемонстрировано в реакции кросс-сочетания Сузуки с различными арилгалогенидами (Схема 1.42).



- a: Ar¹ = Ph, Ar² = Ph, Ar³ = *p*-Tol, 94%
 b: Ar¹ = Ph, Ar² = Ph, Ar³ = *m*-Tol, 98%
 c: Ar¹ = Ph, Ar² = Ph, Ar³ = *o*-Tol, 96%
 d: Ar¹ = Ph, Ar² = Ph, Ar³ = *p*-MeOC₆H₄, 98%
 e: Ar¹ = Ph, Ar² = Ph, Ar³ = *p*-MeSC₆H₄, 98%
 f: Ar¹ = Ph, Ar² = Ph, Ar³ = *p*-Me₂NC₆H₄, 96%
 g: Ar¹ = Ph, Ar² = Ph, Ar³ = *p*-CNC₆H₄, 96%
 h: Ar¹ = Ph, Ar² = Ph, Ar³ = *p*-MeCO₂C₆H₄, 95%
 i: Ar¹ = Ph, Ar² = Ph, Ar³ = *p*-CONEt₂C₆H₄, 92%
 j: Ar¹ = Ph, Ar² = Ph, Ar³ = *p*-FC₆H₄, 99%
 k: Ar¹ = *p*-FC₆H₄, Ar² = Ph, Ar³ = *p*-F₃COC₆H₄, 77%
 l: Ar¹ = *p*-FC₆H₄, Ar² = *p*^tBuC₆H₄, Ar³ = *p*-MeC₆H₄, 97%
 m: Ar¹ = *p*-FC₆H₄, Ar² = *p*^tBuC₆H₄, Ar³ = *p*-MeOC₆H₄, 98%
 n: Ar¹ = *p*-FC₆H₄, Ar² = *p*^tBuC₆H₄, Ar³ = *p*-COPhC₆H₄, 79%

Схема 1.42 – Двухстадийный синтез триарилалкенов Pd-катализируемым кросс-сочетанием 1,1-диборилалкенов с арилгалогенидами

При использовании в данной реакции в качестве субстратов алифатических алкенов образуются *цис*-1,2-диборилалкены **82a–j** с высокой стереоселективностью (Схема 1.43), однако в этом случае предкатализатор **78a** заменен на менее стерически затрудненный **78b** (Рисунок 1.4). В отличие от арилалкенов, продуктами двойного дегидроборилирования алкилалкенов являются *цис*-1,2-диборилалкены **82a–j**, что, предположительно, связано с инвертированной региоселективностью внедрения моноборилалкеновых интермедиатов по связи Co–B [64].

Показано, что в данную реакцию успешно вовлекаются и стероиды. Например, производное стероидного гормона (эстрогена) дает соответствующие моно- и диборилы **85**, **86** (Схема 1.45) [64].

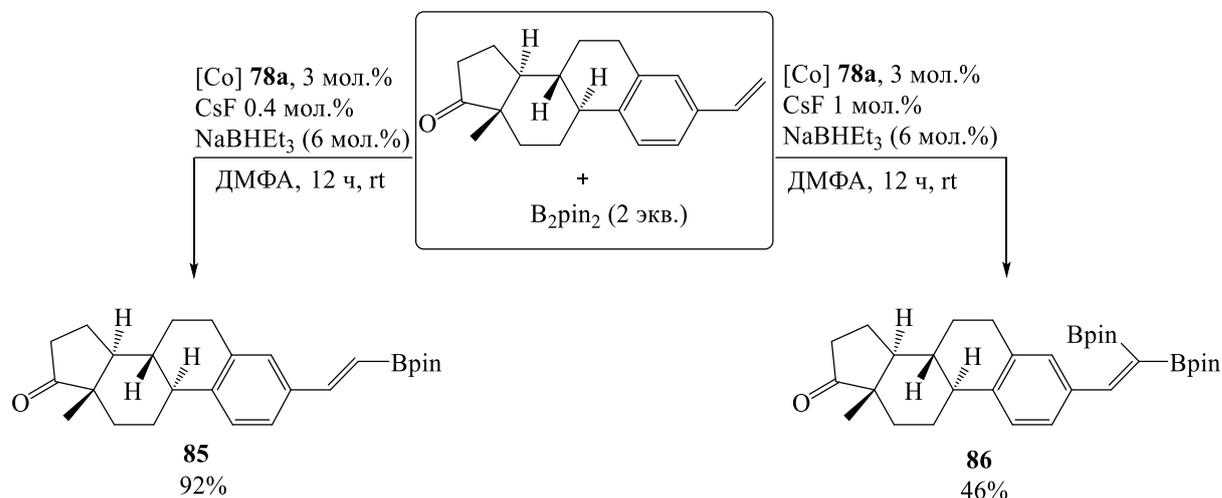
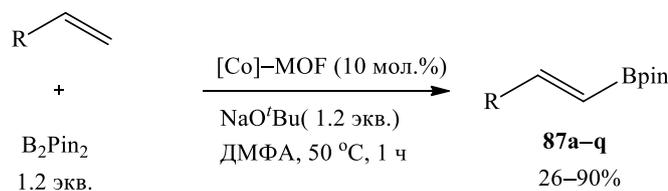


Схема 1.45 – Со-катализируемое моно- и диборирирование производного эстрогена

В работе 2024 года [65] осуществлен синтез винилборонатов **87a–q** путем дегидроборирирования терминальных алкенов с использованием восстанавливаемого катализатора кобальт–MOF (MOF – металлорганические каркасные структуры) в диметилформамиде в качестве акцептора водорода (Схема 1.46).



[Co] = Co(OAc)₂

a: R = Ph, 85%

b: R = *o*-MeC₆H₄, 88%

c: R = *m*-MeC₆H₄, 87%

d: R = *p*-MeC₆H₄, 86%

e: R = *p*-^tBuC₆H₄, 80%

f: R = *p*-PhC₆H₄, 45%

g: R = *p*-NH₂C₆H₄, 89%

h: R = *p*-MeOC₆H₄, 85%

i: R = *p*-PhC₆H₄, 66%

j: R = *p*-FC₆H₄, 90%

k: R = *p*-ClC₆H₄, 26%

l: R = *m*-FC₆H₄, 63%

m: R = 2-Napht, 90%

n: R = 2,4,6-Me₃C₆H₂, 86%

o: R = 3,4-(MeO)₂C₆H₃, 88%

p: R = Cy, 68%

q: R = Cyclopentyl, 28%

Схема 1.46 – Катализируемое [Co]–MOF боририрование алкенов

каталитическая система с использованием $\text{Cu}(\text{OH})_x$ на носителе (Схема 1.48). Катализатор в данном методе используется без лиганда и в отсутствии основания, однако при этом необходимо использовать акцепторы Hvpin , например, кетоны бензофенон или 2-адамантанон. В качестве носителей наилучшими оказались оксиды металлов: CeO_2 , Al_2O_3 . Так, катализируемая $\text{Cu}(\text{OH})_x/\text{CeO}_2$ реакция в присутствии бензофенона в качестве акцептора Hvpin позволяет получать β -моноборилстиролы **90a–n**, в то время как $\text{Cu}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ в присутствии 2-адамантанона – β,β -дигборилстиролы **91a–n**.

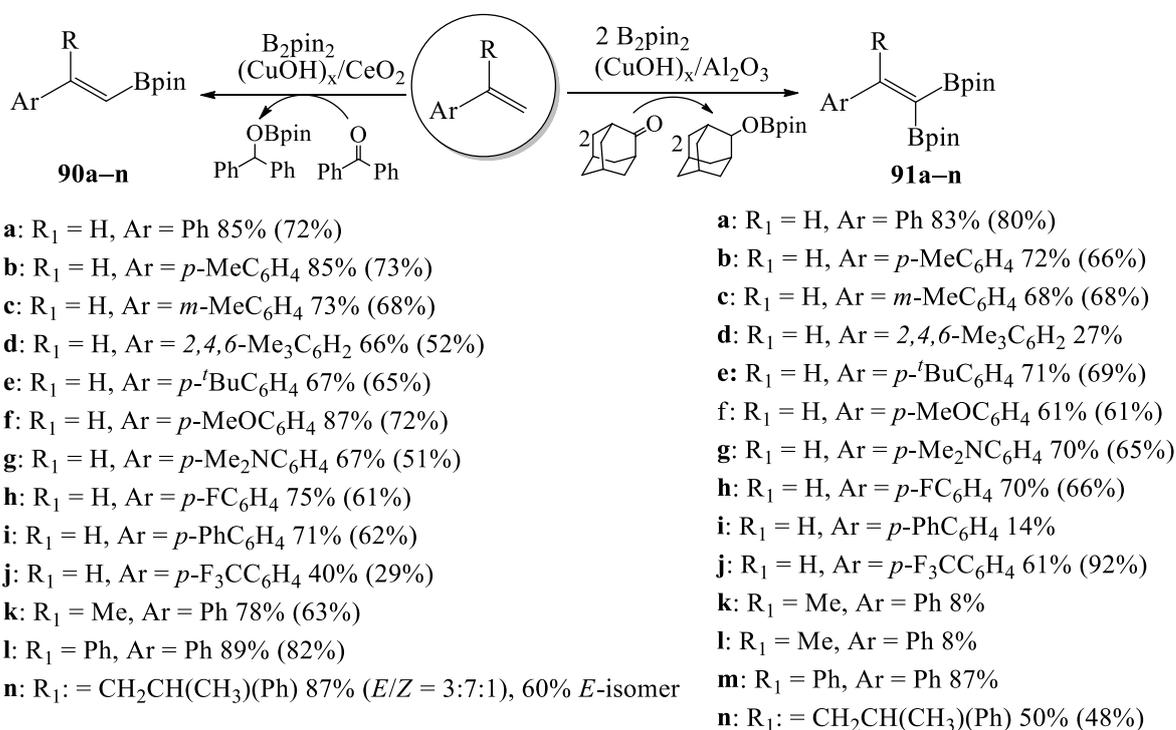


Схема 1.48 – Селективное дегидрогенативное моно- и дигборилирование стиролов с помощью нанесенных медных катализаторов (выходы соединений **90a–n** и **91a–n** определены по ЯМР ^1H , в скобках указаны выходы выделенных продуктов)

Разработан энантиоселективный метод Cu -катализируемого борилирования 2-арил- и 2-алкилзамещенных 1,3-диенов (Схема 1.49) [68]. Использование хирального фосфанаминового лиганда необходимо для достижения высокой хемо-, регио-, диастерео- и энантиоселективности. Данный метод изучен на

широком круге замещенных диенов с различными функциональными группами и подходит для каталитического контролируемого диастереоселективного процесса. Выходы продуктов реакции **92a–i**, **93a–i**, **94a–c** и **95a–c** были рассчитаны на основе выхода продуктов окисления перекисью водорода.

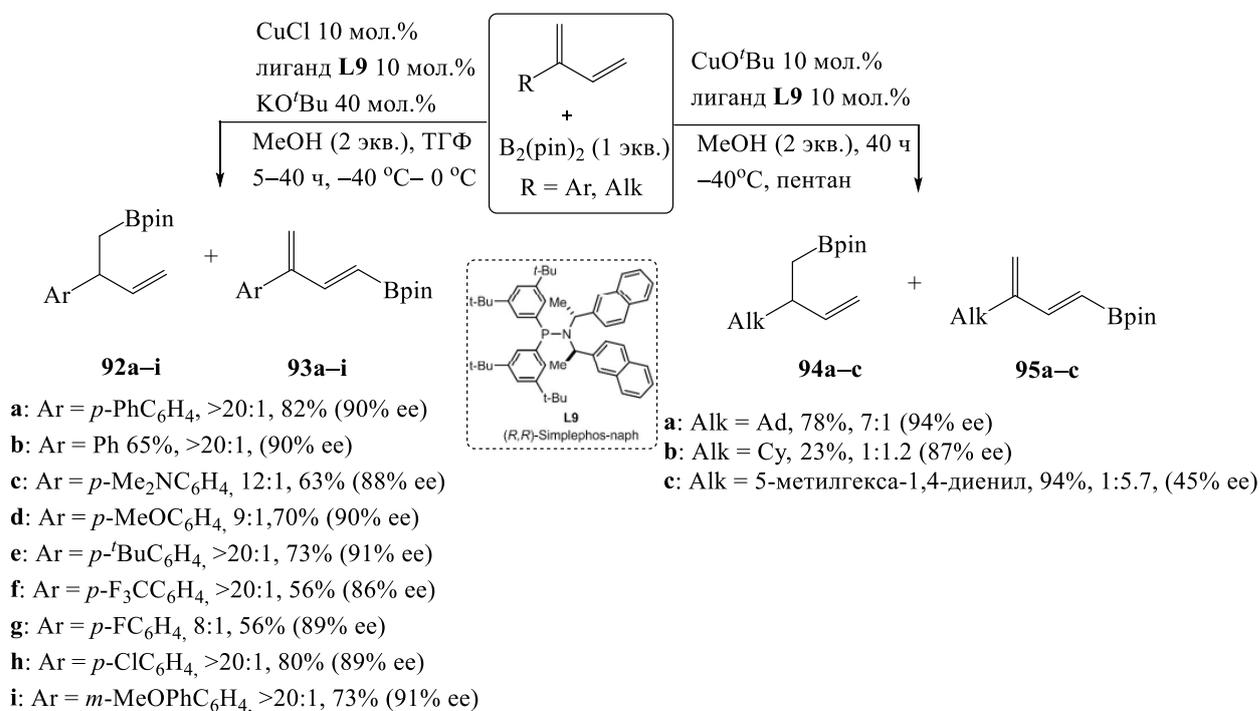


Схема 1.49 – Контролируемое Cu-катализируемое боририрование 2-арил- и 2-алкилзамещенных 1,3-диенов

1.3 Ti-катализируемая реакция циклоборирования олефинов

Циклоборирование олефинов с помощью галогенидов бора, катализируемое Cr₂TiCl₂, является новым методом синтеза органоборанов, разработанным в Институте нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, и позволяет в одну препаративную стадию получать редкие трехчленные циклические борорганические соединения с одним атомом бора – борадициклопропаны (борираны), в которых формируются сразу две связи В–С в цикле. Реакция основана на возможности каталитического переметаллирования интермедиатных титанадициклопропанов с помощью галогенидов бора в соответствующие борадициклопропаны.

Важно отметить, что Ti-катализируемое циклоборирование олефинов с помощью галогенидов бора – единственный каталитический метод, позволяющий получать трехчленные борацикланы [69, 70]. Известные методы получения бориранов и их ненасыщенных аналогов (бориренов) не предполагают использование катализаторов и основаны на фотохимической изомеризации органоборанов [71, 72], [2+1]-циклоприсоединении олефинов (ацетиленов) к бориленами, генерируемым под действием облучения [73,74] или нагревания [75], различных «ene-B(C₆F₅)₂-перегруппировках» [76–79], реакции двойного гидроборирования диалкилацетилендикарбоксилатов [80], а также реакции переметаллирования дилитиевых производных карборана с помощью органических дихлорборанов [81].

Впервые о реакции Ti-катализируемого циклоборирования алкенов с помощью комплекса BCl₃·SMe₂ было сообщено в 2015 году [82, 83]. Так, при взаимодействии ароматических и алифатических α-олефинов с BCl₃·SMe в присутствии катализатора Cp₂TiCl₂ в сочетании с металлическим Mg, играющего роль акцептора галоген-ионов, в растворе ТГФ при 22–25 °С получены 1-хлор-2-алкил(арил)борираны **96a–f**, стабилизированные SMe₂ (Схема 1.50).

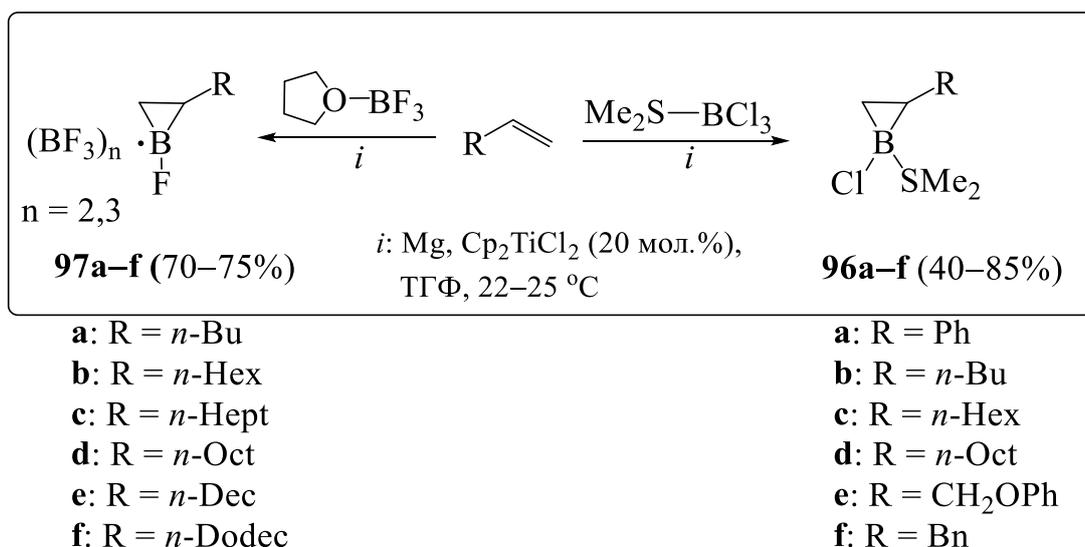


Схема 1.50 – Циклоборирование α-олефинов с помощью BCl₃·SMe₂ и BF₃·ТГФ, катализируемое Cp₂TiCl₂

В продолжение исследований с целью получения бориранов, содержащих другие галогены при атоме бора, авторами [84, 85] изучено взаимодействие алифатических α -олефинов с $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$ под действием катализатора Cr_2TiCl_2 (Схема 1.50). Синтезированные 1-фтор-2-алкилборираны **97a–f** выделены в виде комплексов с трифторидом бора методом фракционной перегонки с использованием вакуума. Образование комплексов с BF_3 происходит вследствие наличия в молекуле бориранов полярной связи B–F.

Структура полученных бориранов **96a–f** и **97a–f** установлена с помощью методов мультядерной ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{11}B и ^{19}F спектроскопии. Для дополнительного подтверждения образования двух связей B–C в структуре борираны **96a–f** и **97a–f** превращали в спирты (**98a–f**, **99a–f**, **100a–f**) путем окисления перекисью водорода в щелочной среде. Гидролизом 1-фтор(хлор)бориранов получены редкие производные бориновой кислоты – 1-гидроксиборираны **101a,b** (Схема 1.51) [86].

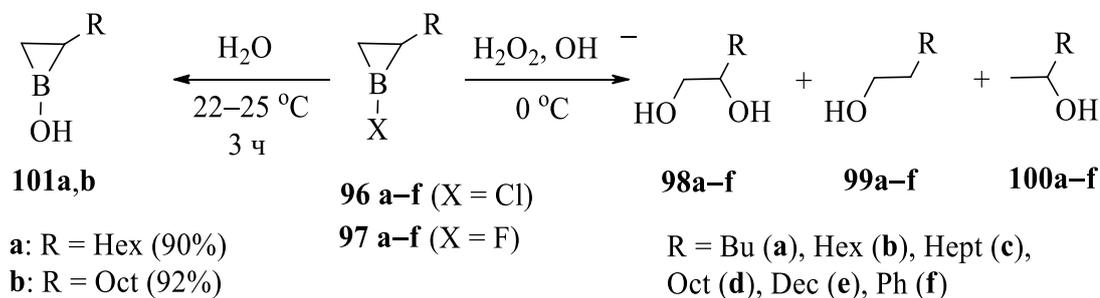
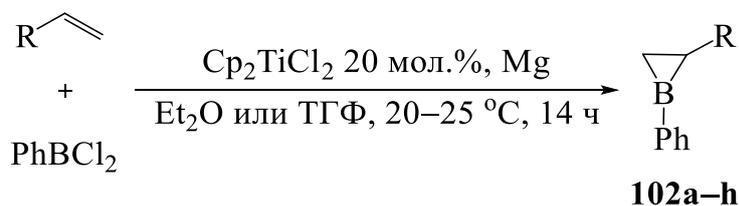


Схема 1.51 – Окисление и гидролиз 1-фтор(хлор)бориранов

Позднее авторами [87] был предложен теоретически обоснованный механизм реакции циклоборирования α -олефинов на примере взаимодействия пропена с BCl_3 на основе расчетов термодинамических и активационных параметров возможных маршрутов реакции методом квантовохимического DFT-исследования. Кроме того, в качестве борирующих реагентов для катализируемых Cr_2TiCl_2 реакций циклоборирования α -олефинов, наряду с BCl_3 , были предложены арил(алкил)дихлорбораны RBCl_2 (R = Ar, Alk).

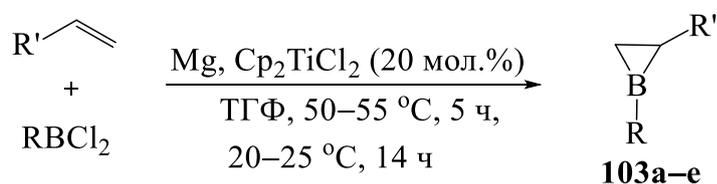
Так, использование реагента PhBCl_2 в реакции циклоборирования α -олефинов, катализируемой Cp_2TiCl_2 , позволило получить 2-алкил(арил,бензил)-замещенные 1-фенилборираны **102a–h** с выходами 40–80 % (Схема 1.52) [88].



- a:** R = *n*-Bu (80%)
- b:** R = *n*-Hex (75%)
- c:** R = *n*-Oct (70%)
- d:** R = Ph (80%)
- e:** R = Bn (40%)
- f:** R = *o*-MePh (55%)
- g:** R = *m*-MePh (47%)
- h:** R = *p*-MePh (53%)

Схема 1.52 – Циклоборирование α -олефинов с помощью PhBCl_2 , катализируемое Cp_2TiCl_2

В развитие данных исследований с целью изучения влияния структуры исходных дихлорборанов на выход и селективность образования трехчленных борорганических соединений авторы [18, 89] исследовали взаимодействие RBCl_2 (R = Et, *n*-Pent, *n*-Hex, $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2$, Naphth $(\text{CH}_2)_2$) с α -олефинами в присутствии катализатора Cp_2TiCl_2 . Установили, что 1,2-диалкилборираны **103a–e** с высокими выходами образуют лишь дихлорбораны RBCl_2 , где R = Et, *n*-Pent, *n*-Hex (Схема 1.53).



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

Схема 1.53 – Алкилдихлорбораны в синтезе 1,2-дизамещенных бориранов **103a–e**

В отличие от катализируемого Cp_2TiCl_2 циклоборирования α -олефинов с помощью PhBCl_2 , а также $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ и $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$, осуществляемого при комнатной температуре, реакция циклоборирования с участием алкилдихлорборанов проходит при 50–55 °С. Однако реагент $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{BCl}_2$ с трудом вступает в реакцию даже при нагревании (50–100 °С), в то время как дихлор[1-(2-нафтил)этил]боран вовсе не вовлекается в указанную реакцию. Авторы [18] связывают низкую реакционную способность арилалкилдихлорборанов с увеличением энергетического барьера реакции на стадии внутримолекулярной циклизации по сравнению с рассчитанным для BCl_3 [87]. Рассчитанный барьер (или энергия активации, E_a) для прохождения реакций циклоборирования при комнатной температуре составляет порядка 20 ккал/моль.

Циклооктилдихлорборан **104** и экзо-норборнилдихлорборан **105** также являются удобными реагентами для Ti-катализируемого синтеза бориранов **106a,b**, **107a,b** (Схема 1.54).

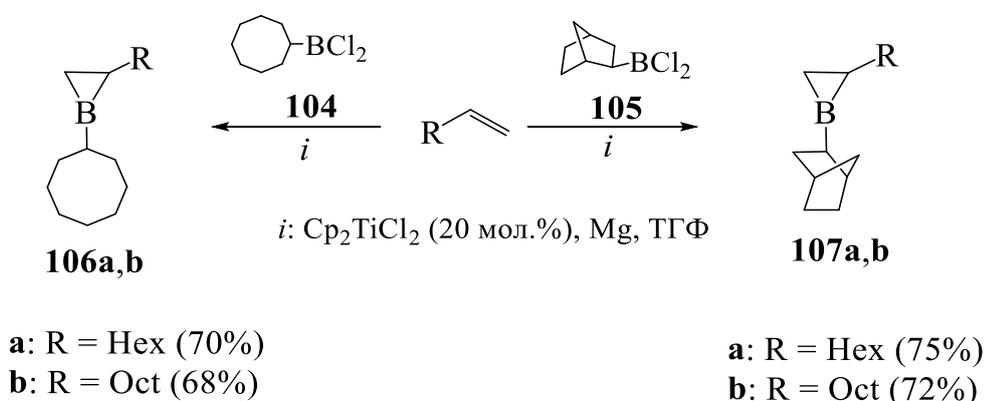


Схема 1.54 – Циклооктил- и экзо-норборнилдихлорбораны **104**, **105** в синтезе бориранов

Однако в отличие от α -олефинов циклические олефины не вступают в реакцию циклоборирования, а вместо этого образуют продукты гидроборирования [17] (см. раздел 1.1).

Авторами [60, 90] показано влияние природы заместителя R в дихлорборанах RBCl_2 на хемоселективность реакции с α -олефинами, катализируемой Cp_2TiCl_2 .

Аминодихлорбораны $RBCl_2$, где $R = i\text{-Pr}_2N$, $n\text{-Pr}_2N$ в условиях реакции циклоборирования ароматических α -олефинов не образуют B -аминоборираны **108**. Эксперименты показали, что указанные дихлорбораны в реакциях с ароматическими α -олефинами селективно образуют продукты борилирования (*транс*-1-алкенилбораны) **67a–d** (Схема 1.55), а с алифатическими α -олефинами – смесь продуктов борилирования и гидроборирования (см. раздел 1.2).

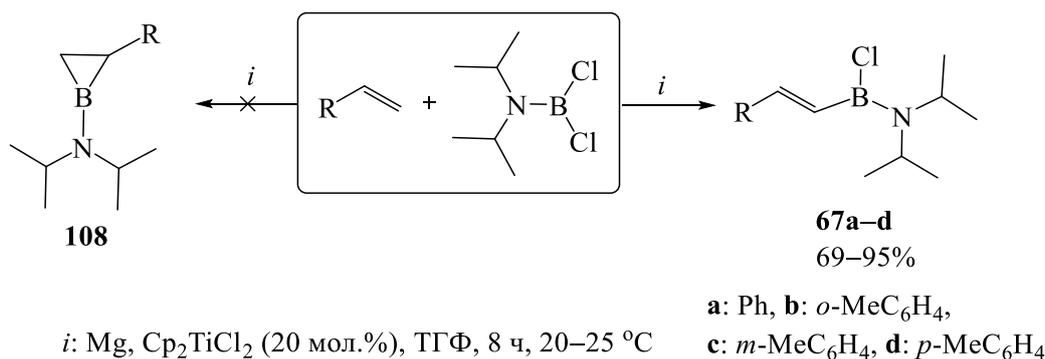


Схема 1.55 – Катализируемое Cp_2TiCl_2 взаимодействие α -олефинов с аминодихлорбораном

Последующие усилия исследователей в области синтеза замещенных бориранов были направлены на выявление границ приложения разработанной реакции. Полученные результаты по циклоборированию α -олефинов, приводящие к образованию бориранов, позволили предположить, что на основе α,ω -диенов, содержащих два реакционных центра, могут быть получены *бис*-борираны **109** [91]. Однако эксперименты показали, что только одна двойная связь α,ω -диенов вовлекается в реакцию циклоборирования, в то время как вторая – изомеризуется под действием координационно-ненасыщенного титаноцена $[Cp_2Ti]$, образующегося в условиях реакции из Cp_2TiCl_2 , что приводит к смеси 1-фтор-2-алкенилбориранов **110a–c** и 1-(фтор)-2-алкилбориранов **111a–c** в соотношении 2:1, соответственно (Схема 1.56).

реакции α,ω -диолефинов с $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ 1-хлорборираны **113a–c** и **114a–c**, как и в реакциях с моноолефинами (Схема 1.50, [82, 83]), представляют собой комплексы с молекулой SMe_2 .

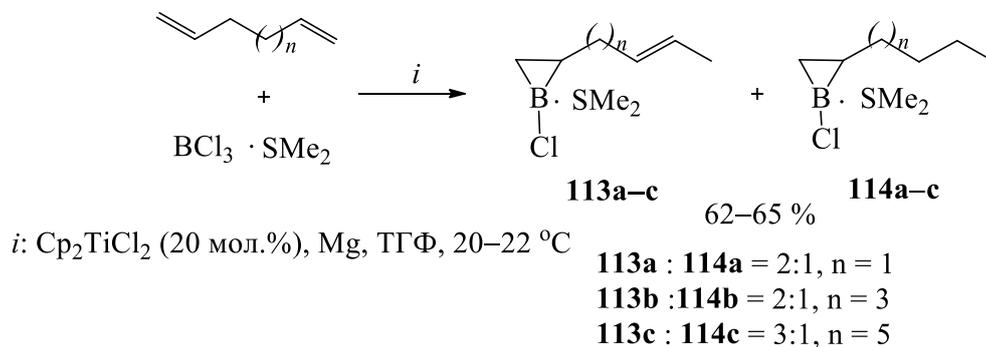


Схема 1.58 – Катализируемое Cr_2TiCl_2 циклоборирование α,ω -алкадиенов с помощью $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$

При избытке исходного галогенида бора внутренняя двойная связь бориранинов **110a–c**, **113a–c** не вступает в реакцию циклоборирования.

Диаллилсульфид и диаллиловый эфир не вступают в реакцию циклоборирования с галогенидами бора в разработанных условиях. Однако при нагревании до 60 °С реакционной массы, содержащей диаллиловый эфир, в условиях реакции циклоборирования с последующим окислением перекисью водорода в щелочной среде получен гепт-6-ен-1,4-диол **116** (Схема 1.59). Как указывают авторы, предшественником диола **116** является борорганическое соединение **115**, образующееся с участием тетрагидрофурана, трифторида бора и диаллилового эфира, причем система $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$ способствует восстановительному разрыву связей С–О диаллилового эфира [93].

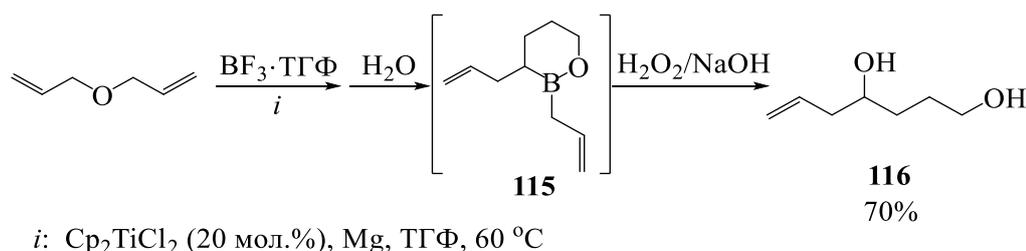


Схема 1.59 – Катализируемое Cr_2TiCl_2 взаимодействие диаллилового эфира с $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$

При использовании в качестве борных реагентов RBCl_2 ($\text{R} = \text{Et}, n\text{-Pent}$) на основе α,ω -диенов получены исключительно 1,2-диалкилборираны **117a–c** (Схема 1.60).

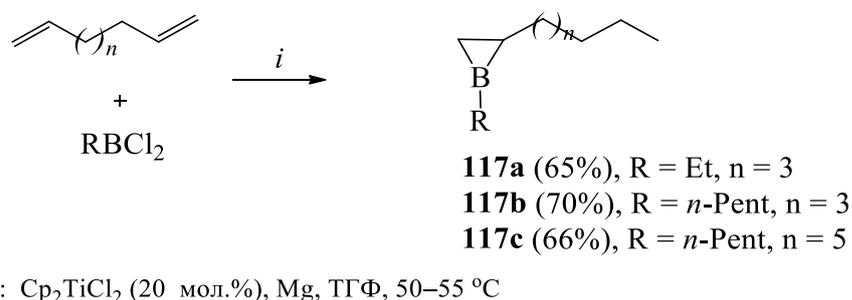


Схема 1.60 – Катализируемое Cp_2TiCl_2 взаимодействие α,ω -алкадиенов с RBCl_2 ($\text{R} = \text{Et}, n\text{-Pent}$)

В реакциях бис-дихлорборана **118** с α -олефинами (гекс-1-ен, дец-1-ен) в присутствии катализатора Cp_2TiCl_2 и Mg вместо ожидаемых бис-бориранов **119** получены моно-борираны **120a,b** (Схема 1.61). Как оказалось, только один дихлорборановый фрагмент бис-дихлорборана **118** вступает в реакцию циклоборирования с α -олефинами, в то время как второй – взаимодействует с тетрагидрофураном с образованием оксабориранового фрагмента.

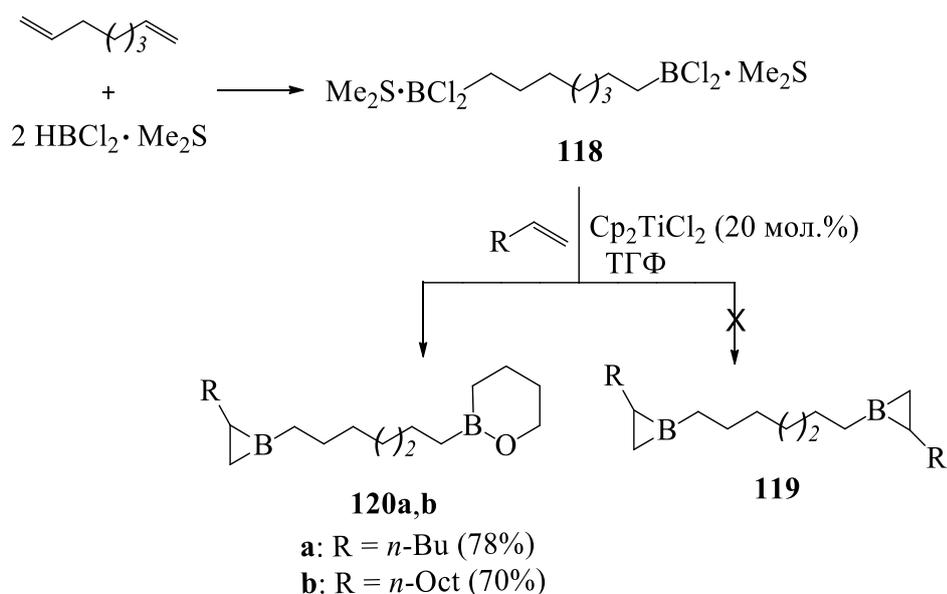


Схема 1.61 – Катализируемая Cp_2TiCl_2 реакция 1,8-бис(дихлорборанил)октана **118** с α -олефинами

Наличие двух реакционных центров в α,ω -алкадиенах или борирующих реагентах (*бис*-дихлорборан **118**) не позволяет получать *бис*-борираны **119**. Важно отметить, что другими методами *бис*-борираны до сих пор не получены.

Таким образом, на хемоселективность Ti-катализируемой реакции α -олефинов с дихлорборанами $RBCl_2$ оказывает природа заместителя R. В разработанных для циклоборирования условиях катализируемая Cp_2TiCl_2 реакция α -олефинов с $i-Pr_2NBCl_2$ приводит к продуктам боририрования (или смеси продуктов боририрования и гидроборирирования), в то время как дихлорбораны $RBCl_2$, где R = арил, алкил, циклоалкил, в аналогичных условиях образуют исключительно борираны.

1.4 Заключение по литературному обзору

Анализ литературных данных за последние годы в области синтеза органоборанов показал тенденцию к использованию металлокомплексных катализаторов на основе переходных металлов первого ряда d -блока (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu), находящихся в 4-м периоде периодической таблицы элементов. В данном обзоре приведены современные методы построения связи B–C на основе олефинов с использованием металлокомплексных катализаторов. Подробно описаны реакции каталитического гидроборирирования и дегидроборирирования, как наиболее изученные методы получения органоборанов.

Некоторые из приведенных в обзоре металлов позволяют осуществлять превращения, которые ранее не наблюдались в традиционных процессах, катализируемых такими металлами как Au, Ag, Pt, платиноиды. Например, на хемоселективность Ti-катализируемых реакций олефинов с борирующими реагентами оказывает влияние структура исходных олефинов и галогенидов бора. Так, циклические олефины в отличие от олефинов при взаимодействии с $RBCl_2$ (R = алкил) под действием каталитической системы Cp_2TiCl_2/Mg образуют продукты гидроборирирования. При изучении влияния структуры галогенида бора на направление Ti-катализируемых реакций с α -олефинами установлено, что аминодихлорбораны $RBCl_2$ (R = $i-Pr_2N$, $n-Pr_2N$) в условиях реакции

Превращение диборана **121** в спиродиборакарбоциклы **122a–c**, **123** осуществлено в ампуле при отрицательных температурах в течение 1 часа, после чего сразу проведена съемка спектров ЯМР. Установлено, что спиродибораоксикарбоцикл **123** стабилен при комнатной температуре в течение 3 дней, а далее разрушается [95]. Дибораспиран **122a** стабилен при комнатной температуре в течение 7 дней, а его аналог **122b** – в течение 12 часов.

Бораспиран **124** с объемными заместителями при атоме бора при комнатной температуре взаимодействует с избытком ацетилена с образованием 1,4-дибораспиро[2.5]окта-5,7-диена **125** в результате расширения четырехчленного фрагмента [98] (Схема 1.63). Наличие непрочной связи B(1)-C(3) бораспирана **125** способствует его перегруппировке в изомерный 2,7-диборабицикло[4.2.0]окта-4,6-диен **126**.

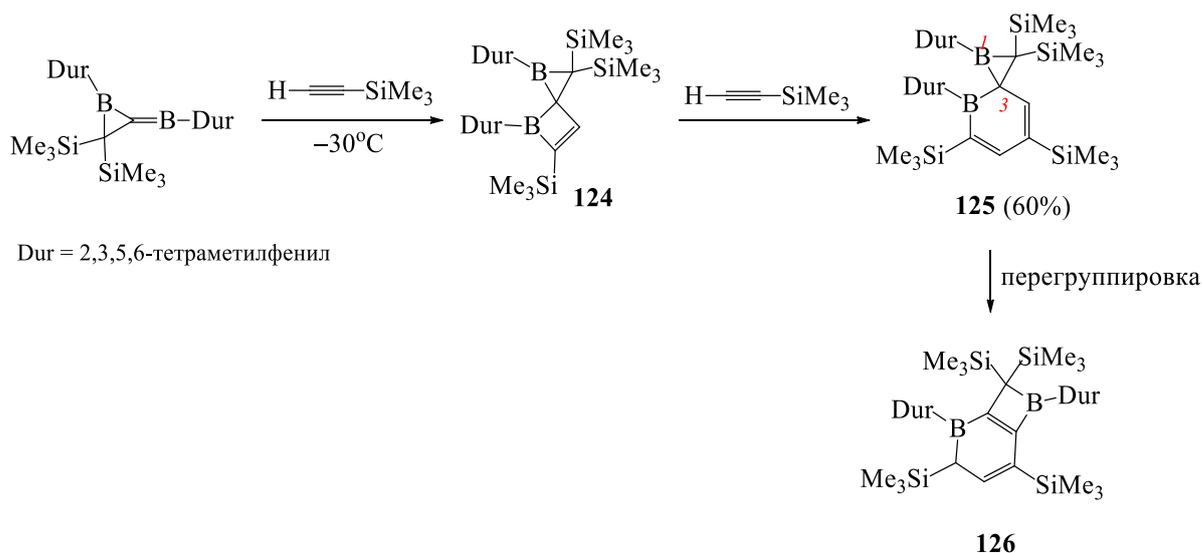


Схема 1.63 – Синтез бораспиранов **124**, **125**

Нестабильность вышеописанных бораспирокарбоциклов при комнатной температуре и, как следствие, сложность их идентификации спектральными методами стало препятствием к развитию исследований в области синтеза и изучения свойств данных соединений. Учитывая вышеизложенное, а также тот факт, что для получения борсодержащих спиросоединений каталитический метод до начала наших исследований предложен не был, использование метилиденциклоалканов в качестве олефинов в Ti-катализируемой реакции с

различными галогенидами бора позволит разработать условия для синтеза бораспирокарбоциклов, в которых циклоалкан связан с трехчленным борирановым фрагментом через спироуглеродный атом, в связи с чем и было предпринято настоящее диссертационное исследование.

ГЛАВА 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разработанная ранее в ИНК УФИЦ РАН реакция каталитического циклоборирования α -олефинов с помощью галогенидов бора $BHal_3$ ($Hal = F, Cl$) или дихлорборанов $RBCl_2$ ($R =$ арил, алкил, циклоалкил) под действием Cp_2TiCl_2 в присутствии Mg (акцептор галоген-ионов) позволяет получать в одну препаративную стадию труднодоступные трехчленные циклические борорганические соединения – борираны (Схема 2.1) [18,82–85, 88,89].

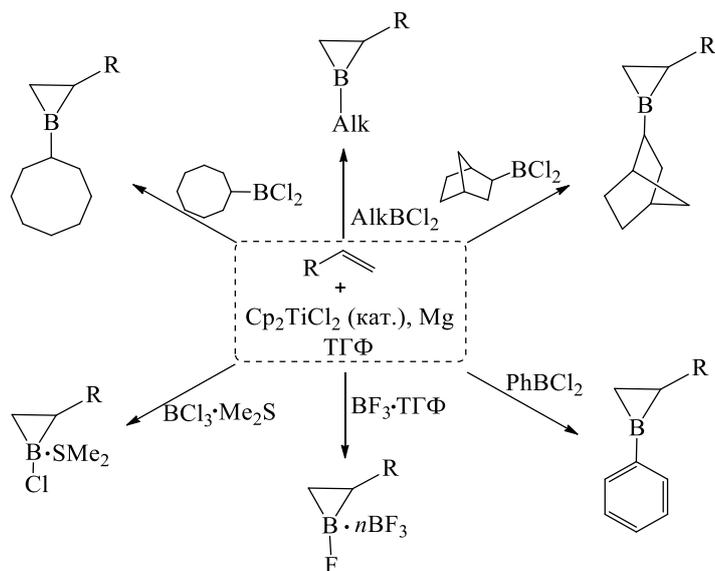


Схема 2.1 – Синтез 1,2-дизамещенных бориранов по реакции циклоборирования α -олефинов с галогенидами бора или дихлорборанами, катализируемой Cp_2TiCl_2

Механизм Cp_2TiCl_2 -катализируемой реакции циклоборирования α -олефинов галогенидами бора предложен на основе квантовохимического моделирования ключевой стадии взаимодействия α -олефинов с BCl_3 , а именно трансметаллирования алкилзамещенного титанадикаклопропана хлоридом бора, методом теории функционала плотности (Схема 2.2) [87].

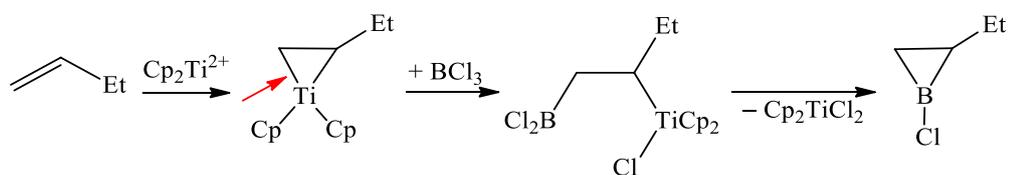


Схема 2.2 – Трансметаллирование титанадикаклопропана с помощью BCl_3

На основе вышеописанной реакции каталитического циклоборирования олефинов с помощью галогенидов бора, нами была выдвинута идея о возможности построения спиросочлененных с циклоалканами бориранов, используя в данной реакции олефины с экзоциклической двойной связью (метиленциклоалканы) (Схема 2.3). Предварительно проведенное квантовохимическое моделирование для реакции спиросочлененного с циклогексаном титанацклопропана **1** ($n = 1$) с PhBCl_2 показало невысокий для данной реакции барьер ($\Delta G = 8.4$ ккал/моль) при комнатной температуре.

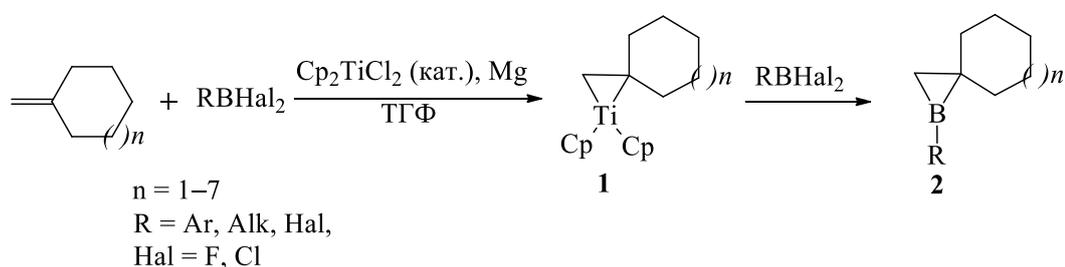


Схема 2.3 – Предполагаемая схема образования спироборакарбоциклов по реакции циклоборирования метиленциклоалканов с помощью галогенидов бора под действием Cp_2TiCl_2 в присутствии Mg

Реализация предложенной идеи позволит разработать условия для получения труднодоступных бораспирокарбоциклов **2**, в которых циклоалкан связан с трехчленным борирановым фрагментом через спироуглеродный атом, с использованием реакции каталитического циклоборирования метиленциклоалканов с помощью галогенидов бора.

2.1 Синтез 1-фенил-1-бораспироалканов реакцией циклоборирования метиленциклоалканов с помощью PhBCl_2 , катализируемой Cp_2TiCl_2

При решении задачи, связанной с синтезом новых классов 1-R-замещенных спироборакарбоциклов с применением реакции циклоборирования

метиленциклоалканов с помощью дихлорборанов $RBCl_2$ ($R =$ арил, алкил) в присутствии каталитической системы Cr_2TiCl_2/Mg , впервые осуществлено взаимодействие метиленциклоалканов (метиленциклогексана, метиленциклооктана и метиленциклододекана) с $PhBCl_2$ под действием Cr_2TiCl_2 .

Для установления возможности синтеза спироборакарбоциклов указанным путем в качестве модельной реакции изучено взаимодействие метиленциклогексана с $PhBCl_2$ под действием катализатора Cr_2TiCl_2 (20 мол.%) и Mg (акцептор галоген-ионов) при комнатной температуре (Схема 2.4).

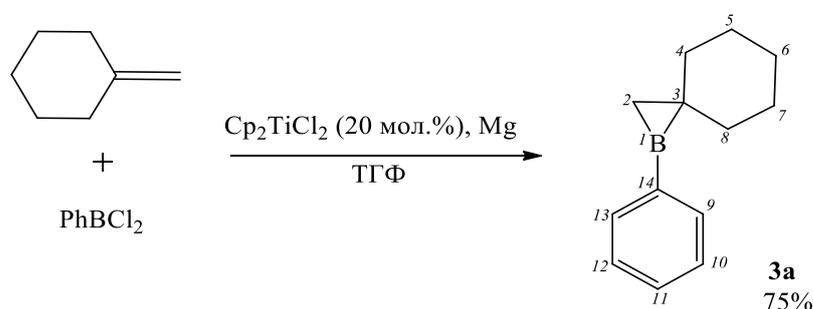


Схема 2.4 – Синтез 1-фенил-1-бораспирана **3a** реакцией циклоборирования метиленциклогексана с $PhBCl_2$, катализируемой Cr_2TiCl_2

Образующийся в результате реакции 1-фенил-1-бораспиро[2.5]октан **3a** выделен в виде твердого вещества белого цвета методом возгонки при пониженном давлении и идентифицирован методом ЯМР (^{11}B , ^{13}C и 1H) спектроскопии при 298 К как индивидуальное соединение.

Спектр ЯМР ^{11}B ($CDCl_3$) бораспирана **3a** содержит единственный уширенный сигнал δ_B 45.2 м.д. ($W_{1/2}$ 360 Гц) в области, характерной для трехкоординированных соединений бора. В спектре ЯМР ^{11}B , снятого в *d*-ТГФ, зафиксировано два сигнала атома бора: сигнал δ_B 47.00 м.д. соответствует «свободному» бораспирану **3a**, а δ_B 2.9 м.д. – его комплексу **3a**·ТГФ, образуемому за счет сольватации атома бора «свободного» спироборирана **3a** с молекулой ТГФ, что свидетельствует о равновесии между бораспираном **3a** и комплексом **3a**·ТГФ (Схема 2.5). Образование аналогичного комплекса (δ_B 2.8 м.д.) в растворе ТГФ обсуждалось

ранее для 1-фенил-2-гексилборирана, полученного по реакции каталитического циклоборирования окт-1-ена с помощью PhBCl_2 [88].

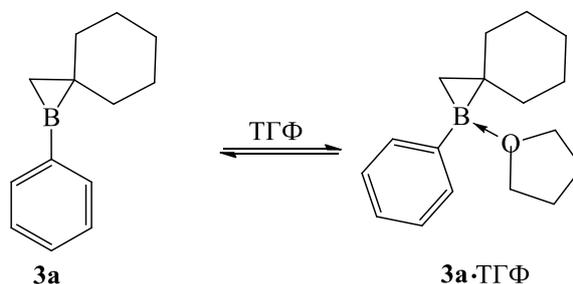
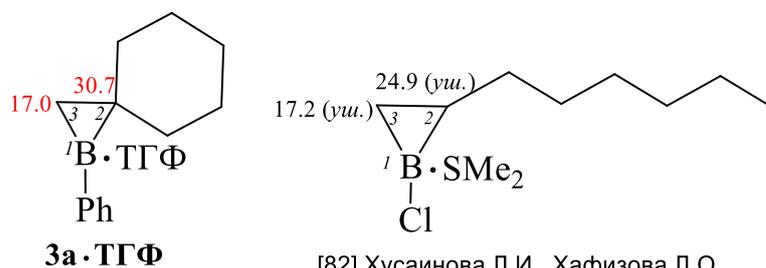


Схема 2.5 – Обратимое комплексообразование между 1-фенил-1-бораспиром **3a** и ТГФ

В спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H 1-фенил-1-бораспиро[2.5]октана **3a** содержатся сигналы циклогексанового кольца и Ph-B фрагмента за исключением сигналов группы $\text{C}(3)\text{H}_2\text{-B-C}(2)$ бориранового цикла и $\text{B-C}^{Ph}(14)$. Согласно литературным данным [100], сигналы атомов углерода и водорода, непосредственно связанные с квадрупольным атомом бора или удаленные от него на 2-3 химические связи, сильно уширены или не детектируются в шкале времени ЯМР при наблюдении ядер ^{13}C и ^1H , что обусловлено спин-спиновым взаимодействием углерод-бор, величиной этого спин-спинового взаимодействия и скоростью квадрупольной релаксации ядер бора ^{11}B при комнатной температуре. При более низких температурах съемки спектры ЯМР ^1H и ^{13}C еще менее информативны из-за сильного уширения всех сигналов. В двумерных экспериментах (HSQC, HMBC) данные сигналы также не детектируются. В связи с этим для комплекса **3a·ТГФ** проведены квантовохимические расчеты химических сдвигов (ХС) ЯМР ^{13}C атомов углерода, связанных с атомом бора в трехчленном цикле, методом GIAO B3LYP/cc-pVDZ (программа GAUSSIAN 09 D.01) [101]. Согласно теоретическим данным ХС ЯМР ^{13}C для $\text{C}(3)\text{H}_2$ и $\text{C}(2)$ комплекса **3a·ТГФ** составляют 17.0 и 30.7 м.д., которые находятся в хорошем соответствии с экспериментальными ХС ЯМР ^{13}C атомов углерода (в ТГФ) бориранового цикла комплекса 1-хлор-2-гексилборирана (Рисунок 2.1), полученного ранее [82]. Таким образом, предложена наиболее

вероятная структура комплекса **3a**·ТГФ, которая не противоречит экспериментальным и теоретическим данным.



[82] Хусаинова Л.И., Хафизова Л.О.,
Тюмкина Т.В., Джемилев У.М. //
Журн. Орган.Хим. 2015. Т. 51. С. 1551-1557

Рисунок 2.1 – Расчетные значения ХС ЯМР ^{13}C в трехчленном цикле для **3a**·ТГФ в сравнении с экспериментальными значениями ХС ЯМР ^{13}C комплекса 1-хлор-2-гексилборирана (в м.д.)

Для дополнительного подтверждения образования двух В–С связей в структуре трехчленного фрагмента бораспирана **3a** использовали метод окисления перекисью водорода в щелочной среде по известным методикам [88, 102]. Так, после добавления к 1-фенил-1-бораспиро[2.5]октану **3a** сначала 20 % водного раствора NaOH, а затем 33 % раствора H_2O_2 образуется лишь одноатомый спирт **4** (Схема 2.6). Вероятно, вода способствует протонированию другой В–С связи во время окисления. И, действительно, после гидролиза 1-фенил-1-бораспиро[2.5]октан **3a** превращается исключительно в спирт **4**.

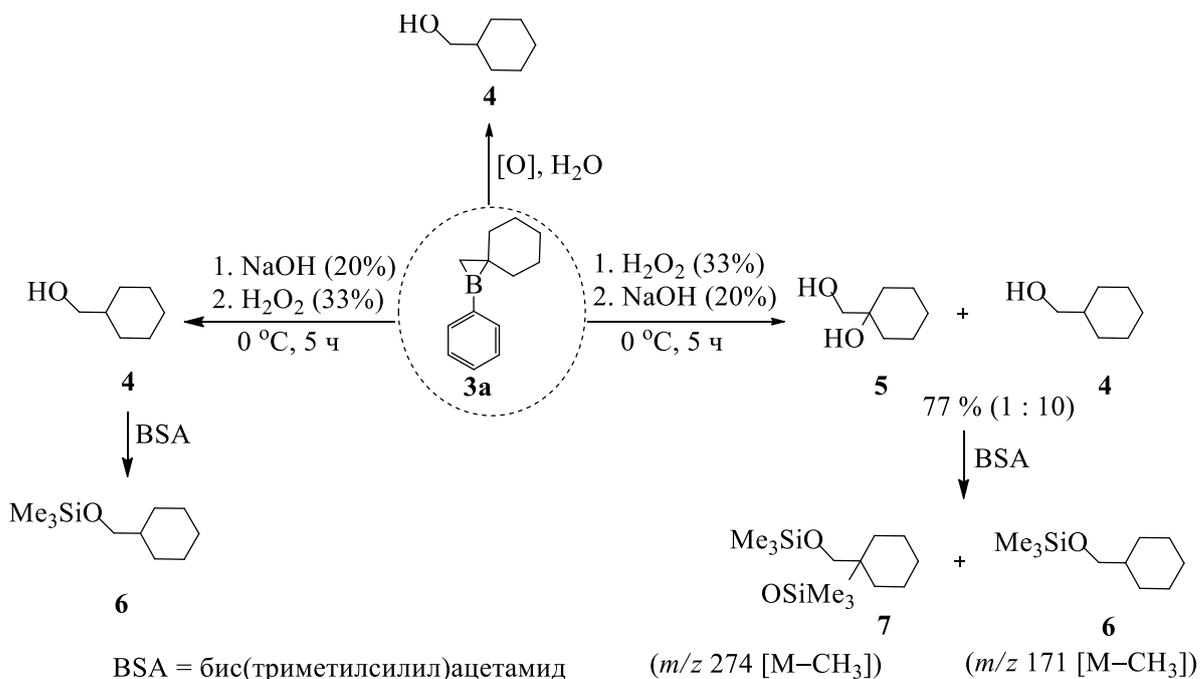


Схема 2.6 – Гидролиз и окисление 1-фенил-1-бораспирана **3a**

Однако при использовании другой методики [103] окисления БОС, где предложена обратная последовательность добавления растворов (сначала раствор H_2O_2 , а затем раствор NaOH), при окислении борациклана **3a** получены диол **5** и моноол **4** в соотношении 1:10 (Схема 2.6). Для идентификации методом масс-спектрометрии спирты **4** и **5** превращали в триметилсилильные эфиры **6** и **7** путем обработки бис(триметилсилил)ацетамидом (BSA) [102, 104]. Для диэфира **7** обнаружен характерный пик фрагментарного иона m/z 274, а для моноэфира **6** – m/z 171, образующиеся при отрыве метильной группы от соответствующих молекул триметилсилильных эфиров. Таким образом, можно сделать вывод, что водные растворы щелочи и перекиси водорода способствуют протонированию связи В–С во время окисления борациклана и не являются надежным доказательством образования В–С связей и структуры циклических борорганических соединений.

Помимо Cr_2TiCl_2 , для синтеза 1-фенил-1-бораспиро[2.5]октана **3a** исследованы другие катализаторы, например, $\text{Ti}(\text{Pr}^i\text{O})_4$, TiCl_4 , Cr_2HfCl_2 , $\text{Ni}(\text{acac})\cdot 2\text{Ph}_3\text{P}$, $\text{CoCl}_2\cdot 2\text{Ph}_3\text{P}$, $\text{Pd}(\text{acac})\cdot 2\text{Ph}_3\text{P}$, Cr_2ZrCl_2 , которые не проявили каталитическую активность. В отсутствие катализатора Cr_2TiCl_2 и Mg бораспиран не образуется.

При изучении влияния концентрации катализатора на выход спироборакарбоцикла **3a** установлено, что наиболее оптимальной является концентрация катализатора 20 мол.%. С уменьшением концентрации катализатора выход бораспирана **3a** снижается, что связано с уменьшением концентрации каталитически активных центров в реакционной массе (Рисунок 2.2).



Рисунок 2.2 – Влияние концентрации катализатора на выход спироборакарбоцикла **3a** (метиленициклогексан : [В] : Mg = 1 : 1.1 : 1, ТГФ, 20–22 °С, 8 ч)

При изучении влияния природы растворителя на выход целевого продукта, а также разработки оптимальных условий проведения реакции исследовано Cr_2TiCl_2 -катализируемое взаимодействие метиленициклогексана с PhBCl_2 в различных растворителях. Установлено, что реакция проходит только в тетрагидрофуране. В других эфирных (Et_2O , 1,4-диоксан), алифатических (гексан, циклогексан), ароматических растворителях (толуол, бензол), а также хлористом метиле не 1-фенил-1-бораспиро[2.5]октан **3a** не образуется.

Динамика накопления 1-бораспиро[2.5]октана **3a**, установленная на основании анализа продукта гидролиза методом газожидкостной хроматографии, свидетельствует о том, что реакция практически завершается за 6 ч. При более продолжительном времени реакции (до 10 ч) выход увеличивается лишь на 1–2 % (Рисунок 2.3).

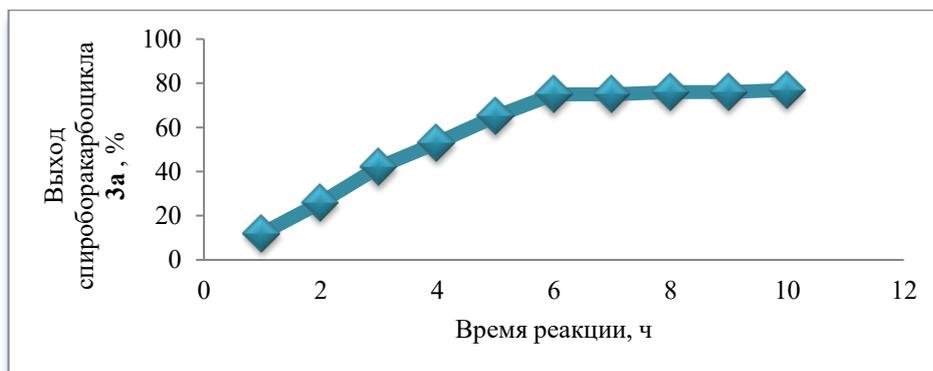


Рисунок 2.3 – Зависимость выхода продукта **3а** от продолжительности эксперимента (метиленициклогексан:[B]:[Ti]:Mg=1:1.1:0.2:1, ТГФ, 20–22 °С)

При увеличении температуры реакции до 50 °С при соотношении метиленициклогексан : [B] : [Ti] : Mg = 1 : 1.1 : 0.2 : 1 в ТГФ выход целевого продукта снижается, а в реакционной смеси методом спектроскопии ЯМР фиксируются сигналы продуктов взаимодействия PhVCl₂ с ТГФ, трифенилбороксина, а также продуктов деструкции спироборакарбоцикла **3а**.

Влияние соотношения исходных реагентов на выход 1-фенил-1-бораспиرو[2.5]октана **3а** приведено в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Влияние соотношения исходных реагентов на выход бораспирана **3а**

Мольное соотношение метиленициклогексан : PhVCl ₂ : Cp ₂ TiCl ₂ : Mg	Выход 3а , %
1 : 1.1 : 0.2 : 1	75
1 : 1 : 0.2 : 1	70
1 : 0.9 : 0.2 : 1	64
1 : 1.1 : 0.25 : 1	75
1 : 1.1 : 0.15 : 1	61
1 : 1.1 : 0.2 : 1.5	75
1 : 1.1 : 0.2 : 0.5	35

Условия реакции: ТГФ, 20–22 °С, 6 ч

Следовательно, для синтеза 1-фенил-1-бораспиро[2.5]октана **3а** реакцию циклоборирования метиленициклогексана с помощью PhVCl₂ следует проводить в разработанных оптимальных условиях при соотношении реагентов

метиленициклогексан : [B] : [Ti] : Mg = 1 : 1.1 : 0.2 : 1 в среде ТГФ в течении 6 часов при температуре 20–22 °С.

Стабильность во времени полученного спироборакарбоцикла **3a** была исследована путем мониторинга методом ЯМР ^{11}B спектроскопии в течение суток (Рисунок 2.4). Показано, что через 4 часа наблюдается появление новых сигналов: δ_{B} 49.5 м.д. соответствует «открытому» борсодержащему соединению **8**, а δ_{B} 28.0 м.д. – его окисленному аналогу **9**, которые свидетельствуют о деструкции цикла в бораспиране **3a**. Это подтверждает литературные данные [94,95] о нестабильности данного класса циклических борорганических соединений. Дополнительно зафиксирован уширенный сигнал δ_{B} 27.8 м.д., соответствующий трифенилбороксину $(\text{PhOB})_3$ [100].

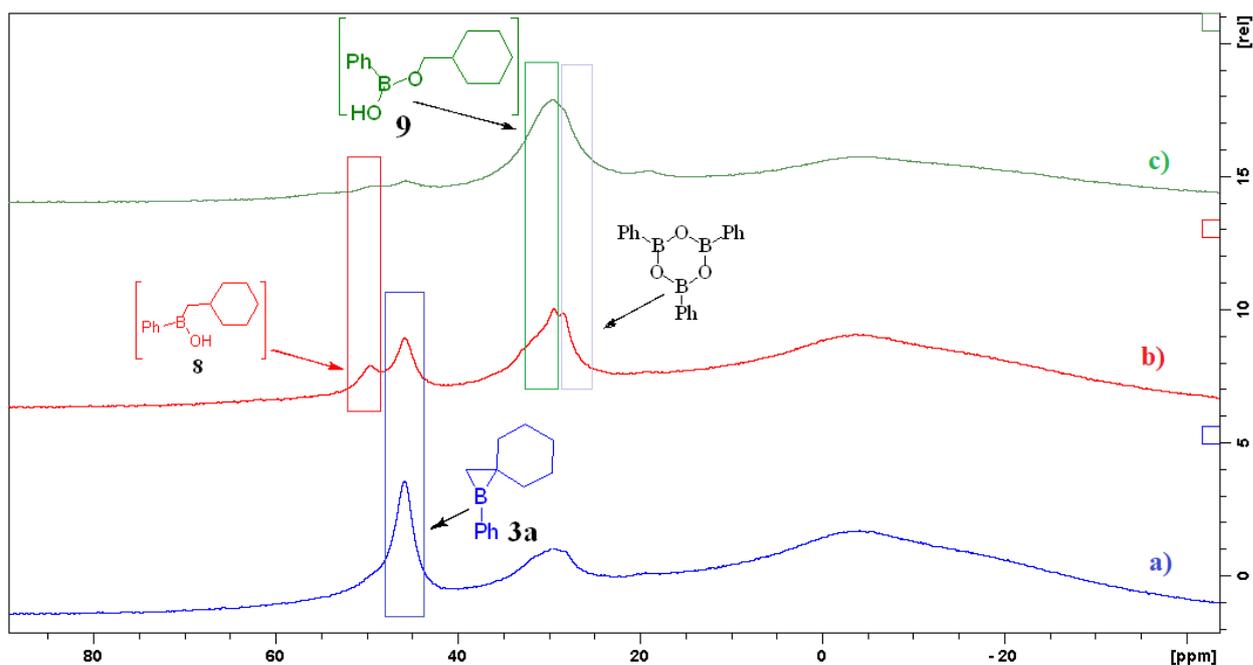


Рисунок 2.4 – ЯМР ^{11}B спектроскопия образца 1-фенил-1-бораспирана **3a** в процессе его деструкции (128.33 МГц, CDCl_3 , 298 К): а) спектр ЯМР ^{11}B свежеприготовленного бораспирана **3a**, б) спектр ЯМР ^{11}B бораспирана **3a** после 4 ч, в) спектр ЯМР ^{11}B при выдерживании смеси в течение 24 ч

Методом ЯМР ^{13}C также зафиксирован процесс деструкции цикла в бораспиране **3a** в течение суток (Рисунок 2.5). Так, в спектре ЯМР ^{13}C через 4 часа

появляются новые сигналы углеродных атомов [δ_C 33.3 (уш, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-B}$), 35.1 м.д. ($\underline{\text{C}}\text{H}\text{-CH}_2\text{-B}$)], которые соответствуют структуре «открытого» борного соединения **8**. Через 24 часа зафиксированы сигналы при δ_C 68.5 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-OB}$) и 39.4 м.д. ($\underline{\text{C}}\text{H}\text{-CH}_2\text{-OB}$), соответствующие окисленному продукту трансформации **9**.

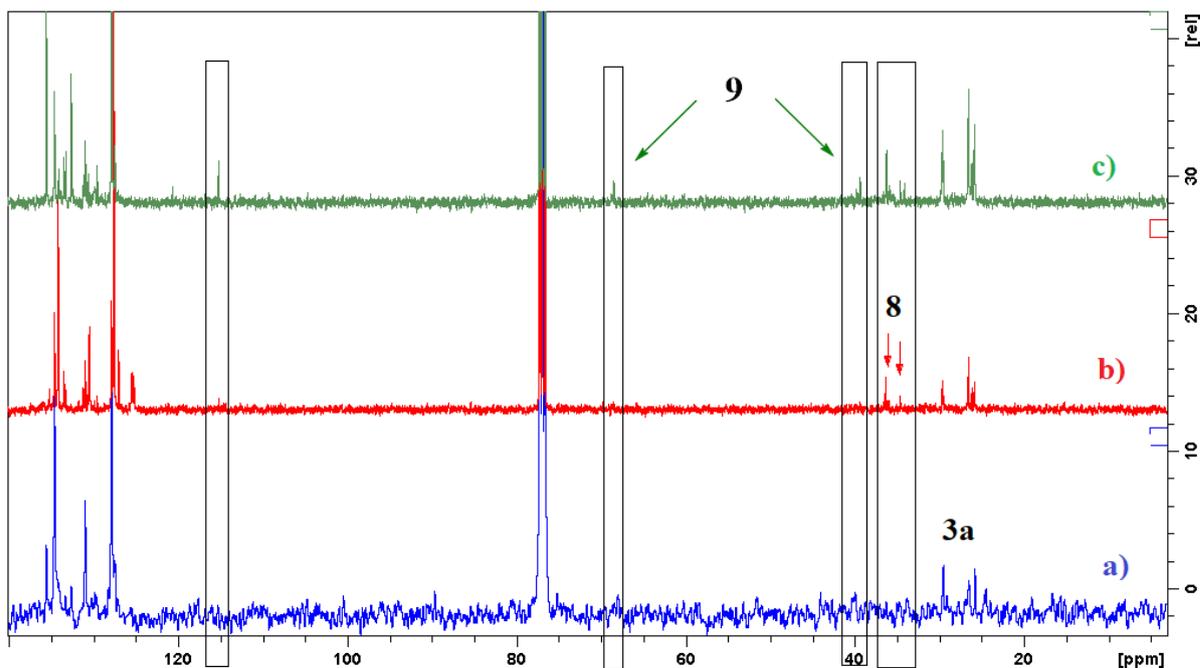


Рисунок 2.5 – ЯМР ^{13}C спектроскопия образца 1-фенил-1-бораспирана **3a** в процессе его деструкции (100.62 МГц, CDCl_3 298 К): а) спектр ЯМР ^{13}C свежеприготовленного бораспирана **3a**, б) спектр ЯМР ^{13}C бораспирана **3a** после 4 ч, в) спектр ЯМР ^{13}C при выдерживании смеси в течение 24 ч

Идентификация борсодержащего соединения **8** проведена по спектрам ЯМР ^{13}C и ^1H в сравнении с данными борана **10**, специально синтезированного по реакции гидроборирования метиленициклогексана с помощью $\text{HBCl}_2 \cdot \text{SMe}_2$ (Схема 2.7). В спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H борана **10** сигналы углеродного каркаса близки сигналам «открытого» борного соединения **8**. Для органоборанов **10** и **8** характерны сигналы метиленовой группы при атоме бора $\text{B-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ в отличие от бораспирана **3a** (Схема 2.7). Таким образом, спектральные данные углеродного каркаса бораспирана **3a** отличаются от данных продукта гидроборирования **10** и «открытого» борорганического соединения **8**.

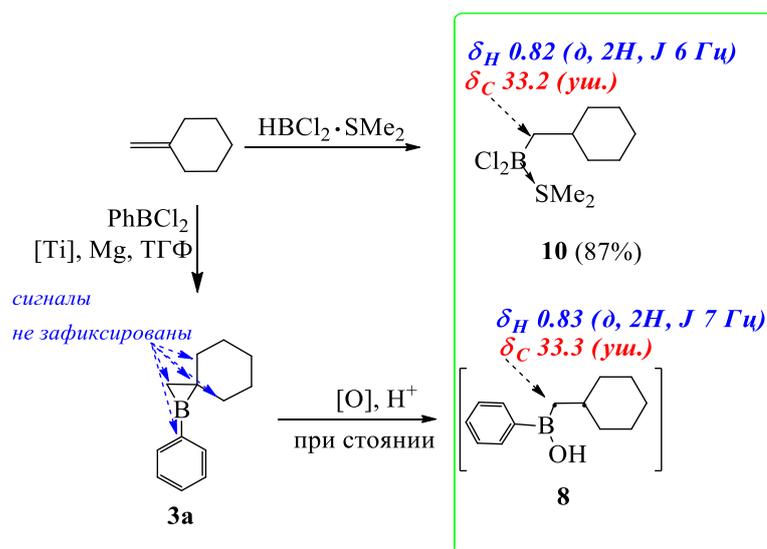


Схема 2.7 – Синтез борана **10** и сравнение его спектральных данных с характеристиками бораспирана **3a** и борана **8**

Образование спироборакарбоциклов **3b,c** с использованием в качестве исходных олефинов метиленциклооктана и метиленциклододекана подтверждает общий характер реакции (Схема 2.8).

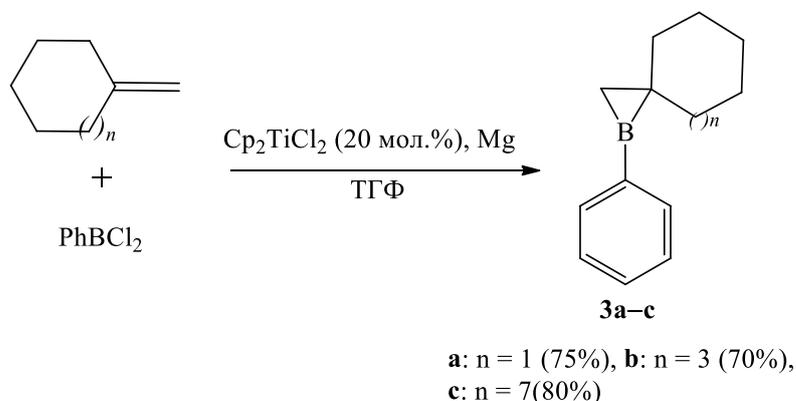


Схема 2.8 – Синтез 1-фенил-1-бораспиранов **3a–c** реакцией метиленциклоалканов с PhBCl_2 , катализируемой Cp_2TiCl_2

Для дополнительного подтверждения структуры полученных 1-фенилзамещенных спироборакарбоциклов проведен DOSY-эксперимент для свежеприготовленного образца **3b** (Рисунок 2.6). Эксперимент DOSY показал, что сигналы протонов циклооктильного и ароматического фрагментов имеют пересечения только лишь с одним пиком по шкале скорости диффузии. Это

указывает на то, что рассматриваемые сигналы протонов принадлежат одному и тому же соединению, структура которого не противоречит спектральным данным.

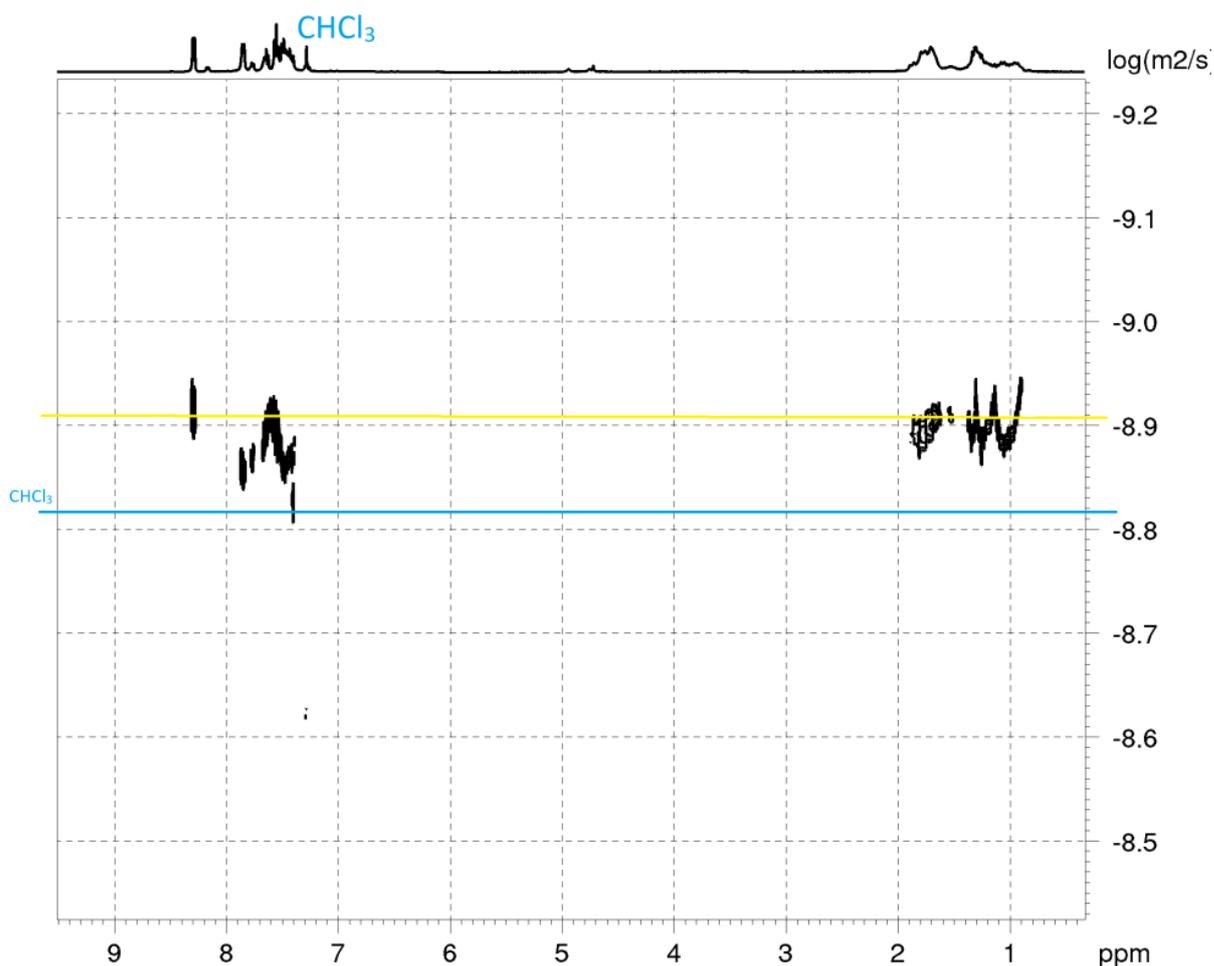


Рисунок 2.6 – DOSY эксперимент для свежеприготовленного образца **3b** (CDCl_3)

Таким образом, впервые осуществлен синтез 1-фенил-1-бораспироалканов **3a–c** (70–80 %) с применением реакции циклоборирования метиленциклоалканов с помощью PhBCl_2 , катализируемой Cp_2TiCl_2 , в разработанных условиях (метиленциклоалкан : PhBCl_2 : Cp_2TiCl_2 : Mg = 1 : 1.1 : 0.2 : 1, ТГФ, 6 ч, 20–22 °С). На примере 1-фенил-1-бораспиро[2.5]октана **3a** методом ЯМР ^{11}B и ^{13}C спектроскопии показано, что он стабилен в течение 4 часов при комнатной температуре, а далее разрушается в процессе раскрытия трехчленного бориранового фрагмента.

2.2 Синтез 1-фторзамещенных бораспирокарбоциклов реакцией метилденциклоалканов с $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$, катализируемой Cr_2TiCl_2

Для решения поставленной задачи, связанной с получением ранее неописанных 1-галогензамещенных бораспирокарбоциклов, на следующем этапе исследований осуществлены Ti-катализируемые реакции циклоборирования метилденциклоалканов с помощью тригалогенидов бора.

Изучение влияния параметров реакции (температуры, продолжительности эксперимента, природы растворителя, соотношения реагентов и катализатора) на выход целевого продукта реакции осуществлено на примере взаимодействия метилденциклододекана с $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$ в присутствии каталитической системы $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$. Установлено, что в реакции метилденциклододекана с избытком $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$ в присутствии Cr_2TiCl_2 и Mg при соотношении реагентов метилденциклододекан : [B] : Mg : [Ti] = 1 : 4 : 1 : 0.2 в среде TГФ в течение 6 ч при нагревании до 50 °С образуется 1-фтор-замещенный спиробориран **11a** (Схема 2.9). В спектре ЯМР ^{11}B реакционной смеси зафиксирован сигнал атома бора δ_{B} 0.00 м.д. исходного реагента $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$, взятого в избытке, и уширенный сигнал δ_{B} -0.91 м.д., отнесенный к продукту реакции – целевому 1-фтор-замещенному спироборирану **11a**. Проявление сигнала атома бора спироборирана **11a** в области, характерной для органоборанов с тетракоординированным атомом бора, свидетельствует о комплексообразовании спироборирана **11a** с молекулой TГФ. Данный вывод сделан на основе ранее полученных спектральных данных для 1-фтор-2-гексилборирана, который идентифицирован как в реакционном растворе в виде комплекса с TГФ (δ_{B} -2.37 м.д.) [84], так и в виде ассоциата с BF_3 (δ_{B} -1.78 м.д.).

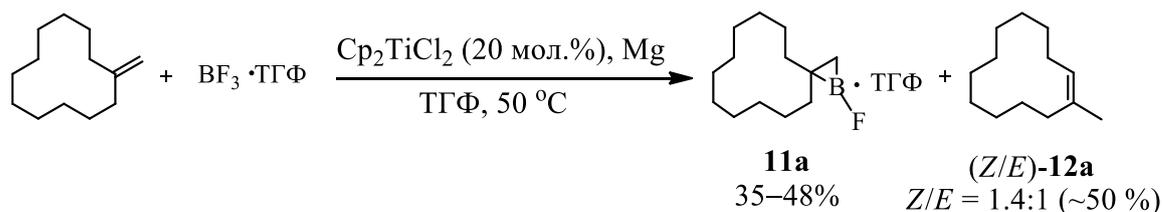


Схема 2.9 – Катализируемое Cr_2TiCl_2 взаимодействие метилденциклододекана с $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$

В спектре ЯМР ^{13}C реакционной массы зафиксированы ожидаемые сигналы циклоалканового каркаса бораспирана (δ_{C} в диапазоне от ~ 15 до 38 м.д.). Однако спиробориран **11a** является не единственным продуктом реакции, о чем свидетельствует количество сигналов CH_2 -групп в сильнополюной области спектра ЯМР ^{13}C . Кроме того, в слабополюной области спектра наблюдаются две пары сигналов sp^2 -гибридизованных атомов углерода: δ_{C} 126.3, 127.8 м.д. и 133.5, 135.3 м.д., последняя пара из которых в эксперименте DEPT135 четвертичные. Двойной набор сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C свидетельствует об образовании двух изомеров. Отнесения сигналов для каждого из изомеров были предложены на основе данных двумерных гетероядерных экспериментов ЯМР (HSQC, HMBC), которые позволили однозначно идентифицировать второй продукт реакции как 1-метилциклододец-1-ен **12a**, который образуется в результате изомеризации двойной связи исходного метиленициклододекана в условиях каталитической реакции с $\text{VF}_3 \cdot \text{TGF}$ под действием $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$ (Схема 2.9). Аналогичный процесс изомеризации двойной связи в олефинах наблюдался в Ti-катализируемых реакциях α -олефинов с $\text{VF}_3 \cdot \text{TGF}$ в условиях реакции циклоборирования [84].

Предположили, что сигнал δ_{C} 15.08 в спектре ЯМР ^{13}C соответствует метильной группе *E*-изомера 1-метилциклододец-1-ена **12a**, которая экранируется метиленовой группой при атоме C(3) ($-\text{C}(3)\text{H}_2-\text{C}(2)\text{H}=\text{)$ вследствие стерического сжатия между ними (Рисунок 2.7, см. экспериментальные значения химических сдвигов ЯМР ^{13}C). Сигнал при δ_{C} 23.1 м.д. отнесен к метильной группе *Z*-изомера, которая, в свою очередь, подобного экранирования не испытывает. Для подтверждения данного предположения проведены квантовохимические расчеты (метод GIAO B3LYP/cc-pVDZ, программа GAUSSIAN 09 [101]) химических сдвигов ЯМР ^{13}C для обоих изомеров, согласно которым химический сдвиг ЯМР ^{13}C метильной группы *E*-изомера составляет 15.7 м.д., а метильной группы *Z*-изомера – 24.8 м.д., что хорошо согласуется с экспериментальными данными (Рисунок 2.7). Полученные экспериментальные данные также согласуются с литературными для гомолога с меньшим размером цикла, а именно *Z/E*-1-метилциклооктена [105, 106].

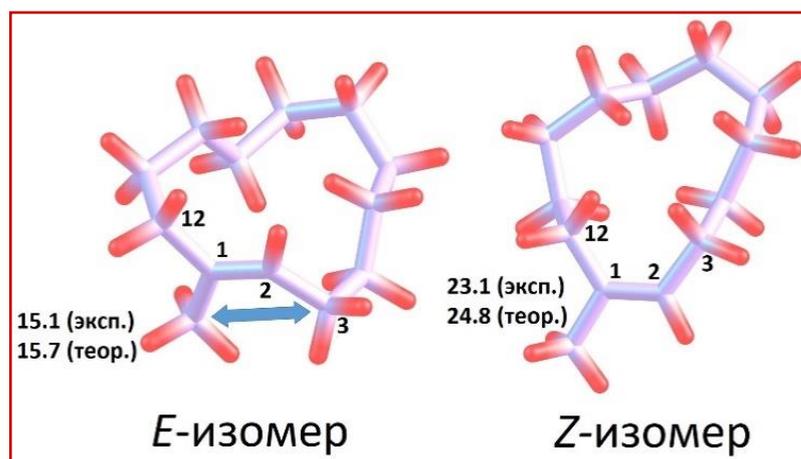


Рисунок 2.7 – Структура (*Z/E*)-изомеров 1-метилциклододец-1-ена **12a**, оптимизированная методом B3LYP/сс-pVDZ (химические сдвиги ЯМР ^{13}C приведены в м.д.)

Выход (*Z/E*)-1-метилциклододец-1-ена **12a**, выделенного методом колоночной хроматографии, был рассчитан взвешиванием. При интегрировании протонного спектра ЯМР ^1H получена информация о соотношении продуктов **11a** и (*Z/E*)-**12a**.

Регистрация масс-спектров методом масс-спектрометрии (ГХ-МС и ВЭЖХ-МС) нестабильного борорганического спираана **11a** не позволяет обнаружить пик его молекулярного иона. Тем не менее в масс-спектре ГХ-МС зафиксирован пик фрагментарного иона с m/z 196 $[\text{M}-\text{BF}]^+$, который характеризует отрыв группы BF от молекулы продукта окисления **13** (Схема 2.10). В литературе известны примеры отрыва борсодержащего фрагмента вместе с заместителем (например, $\text{B}(\text{OH})_2$ или $\text{OB}(\text{OH})$ [107]) от борорганической молекулы в процессе масс-хроматографического анализа. Вероятно, нестабильный 1-фторзамещенный бораспиран **11a** окисляется в результате процесса автоокисления за счет молекулы ТГФ [92,108–110]. В масс-спектре обоих изомеров (*Z/E*)-**12a** обнаружен пик молекулярного иона с m/z 180, соответствующий структуре 1-метилциклододец-1-ена.

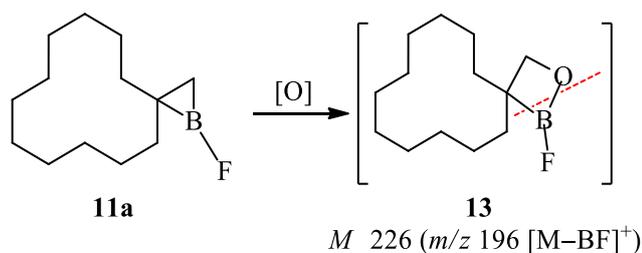


Схема 2.10 – Окисление 1-фторзамещенного бораспирана **11a**

Таким образом, данные одно- (1H , ^{13}C) и двумерной гомо-(COSY) и гетероядерной (HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии, а также квантовохимических исследований позволили идентифицировать продукты Sr_2TiCl_2 -катализируемого взаимодействия метиленициклододекана с $BF_3 \cdot TGF$ как 1-фтор-1-бораспиро[2.11]тетрадекан **11a** (35–48 %) в виде комплекса с TGF и (*Z/E*)-1-метилциклододец-1-ен **12a** (~50 %) (Схема 2.9).

При варьировании температурных условий реакции установлено, что при понижении температуры реакции до комнатной (20–22 °C) при соотношении реагирующих веществ метиленициклододекан : [B] : [Ti] : Mg = 1 : 4 : 0.2 : 1 в TGF скорость реакции замедляется и выход целевого продукта реакции **11a** не превышает 10% за 6 ч. При увеличении температуры до ~65 °C его выход снижается, а в реакционной смеси обнаружены сигналы «неидентифицируемого» продукта (или продуктов), причиной появления которых, видимо, является термическое разрушение спироборакарбоцикла **11a**.

При изучении зависимости выхода продукта реакции от продолжительности эксперимента при соотношении реагирующих веществ метиленициклододекан : [B] : Sr_2TiCl_2 : Mg = 1 : 4 : 0.2 : 1 (TGF, 50 °C) установлено, что синтез спироборакарбоцикла **11a** завершается за 6 часов с наибольшим выходом 48 %.

Влияние соотношения исходных реагентов и катализатора на выход 1-фтор-1-бораспиро[2.11]тетрадекана **11a** приведено в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Влияние соотношения исходных реагентов на выход 1-фтор-1-бораспира[2.11]тетрадекана **11a**

Мольное соотношение метиленциклододекан : $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$: Cp_2TiCl_2 : Mg	Выход 11a , %
1 : 4 : 0.2 : 1	48
1 : 5 : 0.2 : 1	48
1 : 3 : 0.2 : 1	33
1 : 2 : 0.2 : 1	25
1 : 4 : 0.15 : 1	40
1 : 4 : 0.25 : 1	48
1 : 4 : 0.2 : 0.5	35
1 : 4 : 0.2 : 1.5	48

Условия реакции: ТГФ, 50 °С, 6 ч

Таким образом, для осуществления синтеза 1-фтор-1-бораспира[2.11]тетрадекана **11a** реакцию каталитического циклоборирования метиленциклододекана с помощью $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$ следует проводить в разработанных оптимальных условиях при соотношении реагирующих веществ метиленциклододекан : [B] : [Ti] : Mg = 1 : 4 : 0.2 : 1 в среде ТГФ в течении 6 часов при температуре 50 °С.

При замене трифторида бора на другие тригалогениды бора BHal_3 (Hal = Cl, Br, I) бораспиран не образуется, поскольку указанные галогениды бора взаимодействуют в первую очередь с молекулой растворителя (ТГФ) (Рисунок 2.8) [82, 111, 112]. Так, в случае хлорида бора (использовали BCl_3 в гексане или хлористом метиле, а также в виде комплекса $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$) или BBr_3 образуются 2-хлор-1,2-оксаборинан **14** [δ_{H} , м.д.: 0.71–0.84 (м, 2H, VCH_2), 1.44–1.67 (м, 4H, (CH_2CH_2)), 3.70–3.79 (м, 2H, OCH_2); δ_{C} , м.д.: 10.8 (уш., VCH_2), 20.1, 29.2 (CH_2CH_2), 66.2 (OCH_2); δ_{B} , м.д.: 30.5) или 2-бром-1,2-оксаборинан **15** (δ_{H} , м.д.: 0.70–0.80 (м, 2H, VCH_2), 1.40–1.71 (м, 4H, CH_2CH_2), 3.76–3.87 (м, 2H, OCH_2); δ_{C} , м.д.: 9.7 (уш., VCH_2), 20.1, 29.1 (CH_2CH_2), 66.1 (OCH_2); δ_{B} , м.д.: 30.7). 1,2-Оксаборинаны **14** и **15**

не являются продуктами циклоборирования метиленициклоалканов, но при этом, как показали дополнительные эксперименты, они не образуются в отсутствие каталитической системы $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$. Иодид бора трансформирует ТГФ до 1,4-дииодбутана **16** (δ_{H} , м.д.: 1.97 (кв, 4H, J 2.6 Гц), 3.20–3.23 (м, 4H); δ_{C} , м.д.: 4.8, 33.8) независимо от присутствия катализатора. В небольших количествах обнаружен дихлорсодержащий продукт **17** при использовании хлоридов бора.

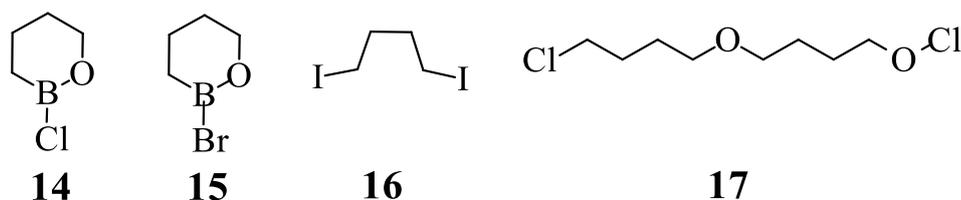


Рисунок 2.8 – Продукты взаимодействия BHal_3 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с ТГФ в присутствии катализатора Cr_2TiCl_2 и Mg

При использовании в качестве исходных соединений метиленициклоалканов с меньшим размером цикла (метиленициклооктана и метиленициклогексана) также образуются 1-фторзамещенные спироборакарбоциклы **11b,c** в смеси с 1-метилциклоалкенами **12b,c**, а изомерия наблюдается только для 1-метилциклоокт-1-ена (Z/E)-**12b** (Схема 2.11). Перегонка при пониженном давлении 1-фторзамещенных спироборакарбоциклов **11a–c** привела к их разрушению.

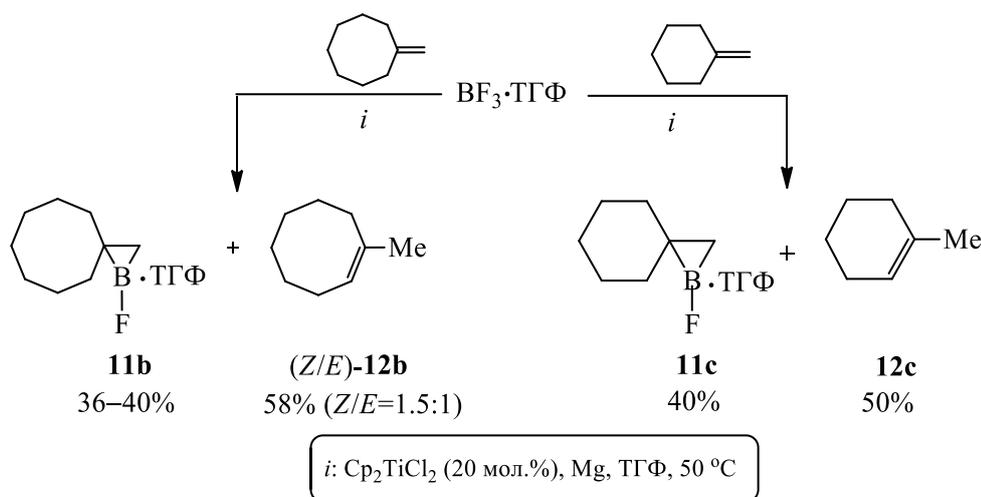


Схема 2.11 – Катализируемое Cr_2TiCl_2 взаимодействие метиленициклоалканов с $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$

Для получения спиробориранола **18** по аналогии с ранее синтезированными бориранолами на основе 1-галоген-2-алкилбориранов [86] проведен гидролиз реакционной смеси, полученной после взаимодействия метиленициклододекана с $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ в присутствии $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$ в ТГФ (Схема 2.12). После добавления воды вместо ожидаемого спиробориранола **18** получен спирт **19**, образование которого связано с процессом автоокисления нестабильного бораспирана **11a** за счет переноса атома кислорода от молекулы ТГФ с участием соединений титана [92] и последующего гидролиза.

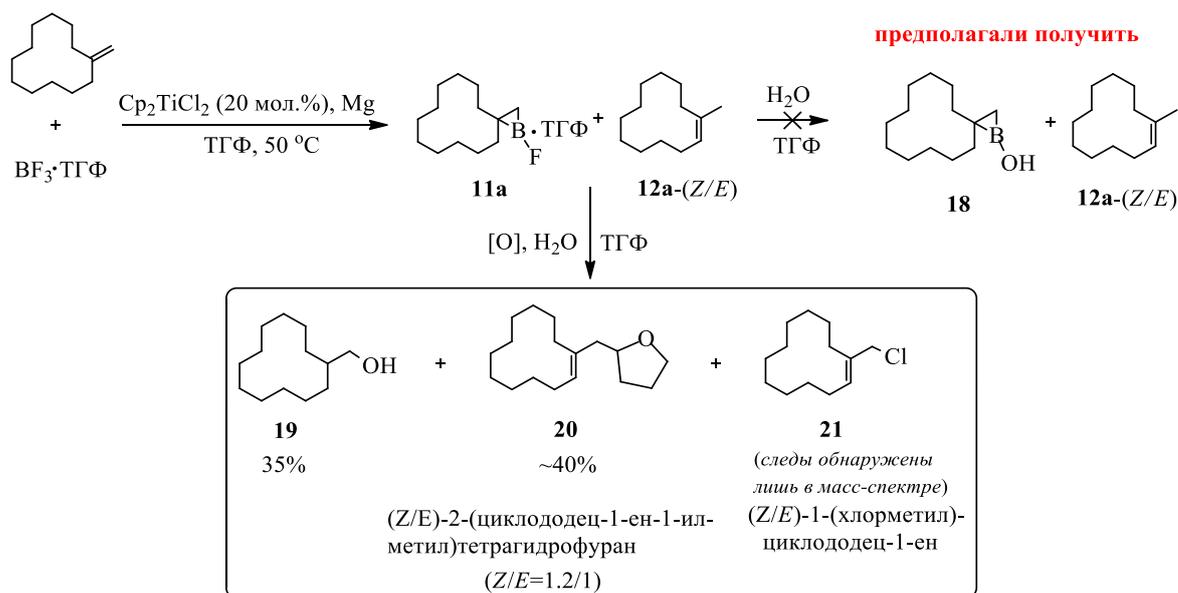


Схема 2.12 – Реакция метиленициклододекана с $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ в присутствии $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$ в ТГФ с последующим добавлением воды

Следует отметить образование необычного для данной реакции соединения – 2-(циклододец-1-ен-1-илметил)тетрагидрофурана **20** в виде двух изомеров (Z/E)-конфигурации (Z/E = 1.2:1). Структура производного тетрагидрофурана (Z/E)-**20**, отделенного от спирта **19** методом фракционной перегонки при пониженном давлении, доказана с использованием одномерных и двумерных спектров ЯМР, а также масс-спектрометрии. В спектре НМВС (Рисунок 2.9) для обоих изомеров (Z/E)-**20** ключевыми корреляциями являются взаимодействия через 2 и 3 связи между двумя диастереотопными протонами метиленового мостика $\text{C}(6)\text{H}_2$ [δ_{H} 2.13 (м, H^A), 2.33 (м, H^B) и δ_{H} 2.22 (м, H^A), 2.40 (м, H^B)] с sp^2 -гибризированными

углеродными атомами двойной связи ($C(7)=C(8)H$) циклододеценового фрагмента, а также sp^3 -гибридизованным углеродным атомом группы $C(2)H-O$ тетрагидрофуранового фрагмента для обоих изомеров.

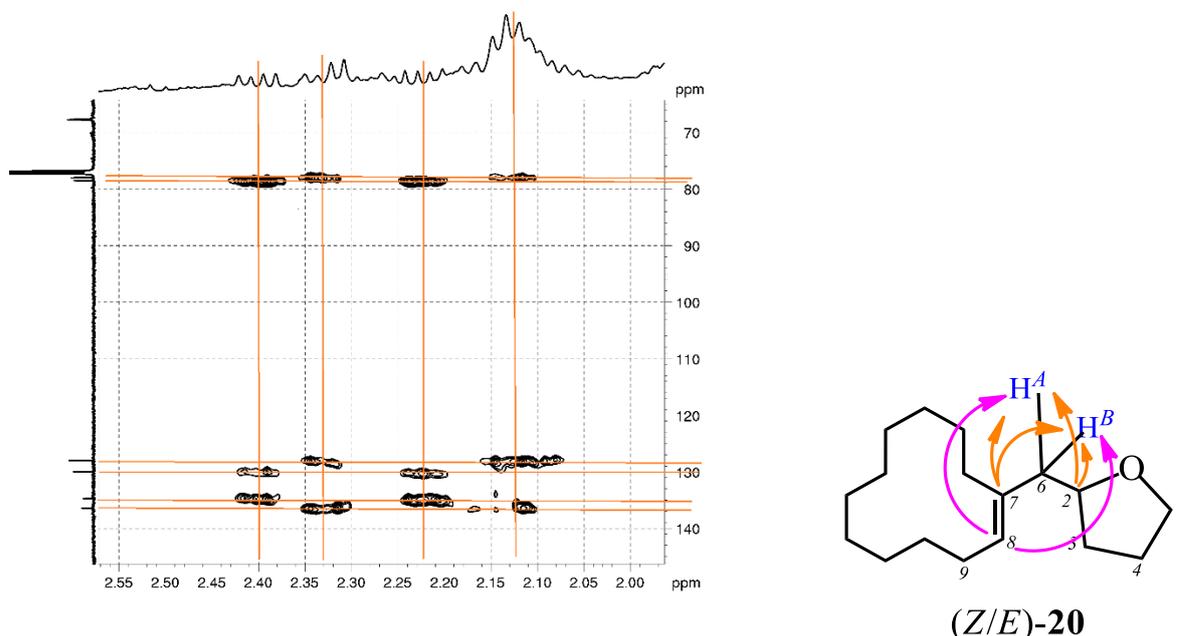


Рисунок 2.9 – Спектр НМВС изомеров 2-(циклододец-1-ен-1-илметил)тетрагидрофурана (Z/E)-**20**

Пик молекулярного иона с m/z 250 в масс-спектрах обоих изомеров (Z/E)-**20**, а также высокоинтенсивный пик осколочного иона с m/z 71, характеризующий отрыв тетрагидрофуранового фрагмента, однозначно подтверждают структуру соединения.

Наряду с 2-(циклододец-1-ен-1-илметил)тетрагидрофураном (Z/E)-**20** и спиртом **19** в масс-спектре реакционной смеси обнаружены следовые количества (Z/E)-1-(хлорметил)-циклододец-1-ена **21** (Схема 2.12).

Имеющаяся в литературе информация [113–117] позволяет предположить участие в процессе образования 2-(циклододец-1-ен-1-илметил)тетрагидрофурана (Z/E)-**20** активной частицы монохлорида титанацена Cr_2TiCl , которая обычно генерируется *in situ* из Cr_2TiCl_2 восстановлением порошком металла (Zn, Mn [114, 116, 117]). В нашем случае роль металла выполняет магний (порошок). Как сообщают Rajanbabu и Nugent [115], в твердом состоянии Cr_2TiCl существует в виде димера с хлоридным мостиком, но в растворе ТГФ он диссоциирует с

образованием мономерных частиц **A** (Схема 2.13), которые можно рассматривать как «слабо сольватированные радикалы с переходным металлом в центре». В присутствии другого донора электронов, такого как вода, звено ТГФ может быть заменено на другой «слабо сольватированный радикал» **B** ($A + H_2O \leftrightarrow B + \text{ТГФ}$) [115, 116].

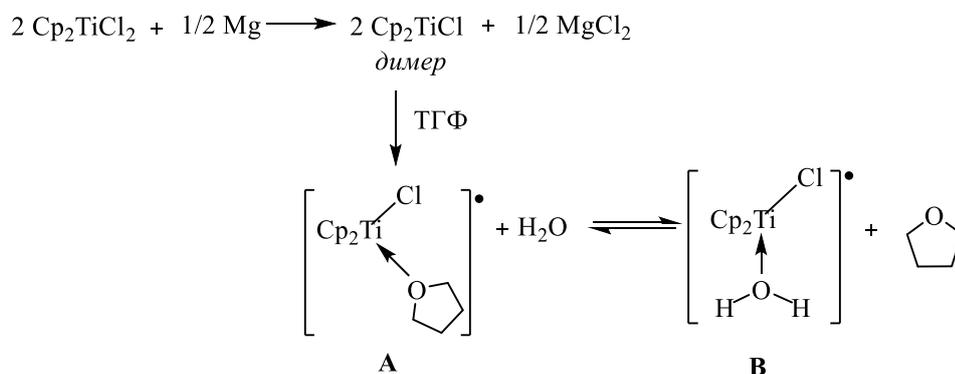


Схема 2.13 – Схема образования комплексов **A** и **B**

В литературе известны примеры дегидрирования углеводородов в присутствии комплекса **A** [116]. Однако, факт образования продукта (*Z/E*)-**20** только после гидролиза свидетельствует об участии в данном процессе водосольватированного комплекса **B** (Схема 2.14).

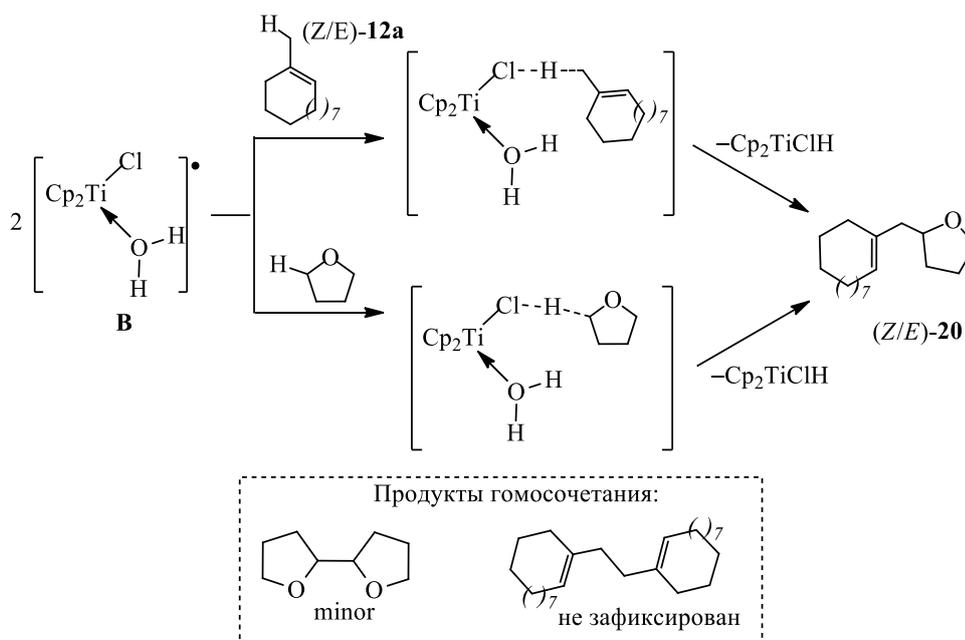


Схема 2.14 – Предполагаемая схема образования 2-(циклододец-1-ен-1-ил-метил)тетрагидрофурана (*Z/E*)-**20**

Очевидно, что 2-(циклододец-1-ен-1-илметил)тетрагидрофуран (*Z/E*)-**20** является результатом взаимодействия молекулы тетрагидрофурана и 1-метилциклододец-1-ена (*Z/E*)-**12a** после дегидрирования в процессе гидролиза. Данный факт объясняет процесс образования спирта **19** после гидролиза вместо ожидаемого спиробориранола **18**.

Таким образом, получен новый класс 1-фторзамещенных спироборакарбоциклов **11a–c**, которые идентифицированы в виде комплексов с ТГФ. Установлено, что в Ti-катализируемых реакциях метилиденциклоалканов с $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ в разработанных условиях (метилиденциклоалкан : $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$: Cr_2TiCl_2 : $\text{Mg} = 1 : 4 : 0.2 : 1$, ТГФ, 6 ч, 50 °С) наряду с 1-фтор-1-бораспираолканами **11a–c** образуются продукты изомеризации двойной связи исходных метилиденциклоалканов – 1-метилциклоалк-1-ены **12a–c** (в случае 1-метилциклододец-1-ена и 1-метилциклоокт-1-ена в виде *Z/E* изомеров).

2.3 Однореакторный метод синтеза спиро[адамантан-2,2'-бориранов]

Получив положительные результаты по каталитическому синтезу спироборакарбоциклов реакцией циклоборирования простейших метилиденциклоалканов с помощью $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$, на следующем этапе исследований приступили к решению задачи, связанной с получением бораспиранов, в которых трехчленный борсодержащий фрагмент спиросочленен с трициклическим адамантановым фрагментом. Методики синтеза борсодержащих спиросочлененных производных адамантана представлены в немногочисленных работах [118–122].

Эксперименты для реакции каталитического циклоборирования метиленаадамантана с $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ при соотношении реагирующих веществ метиленаадамантан : $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$: Cr_2TiCl_2 : $\text{Mg} = 1 : 4 : 0.2 : 1$ в ТГФ в течение 6 часов показали различные результаты при комнатной температуре и нагревании (Схема 2.15).

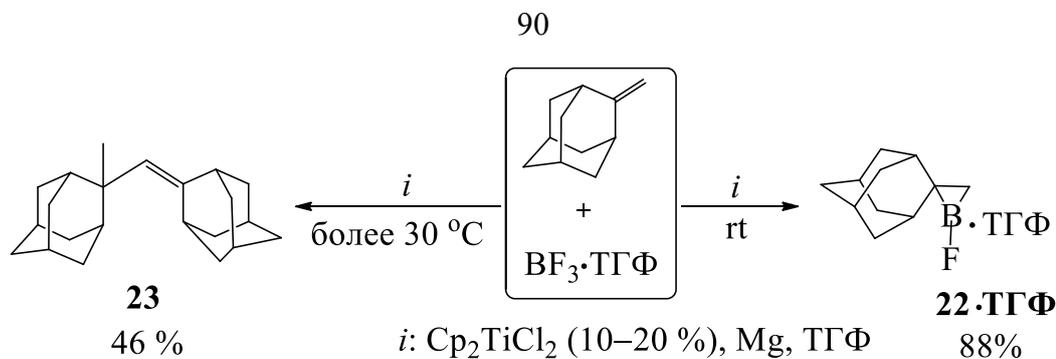


Схема 2.15 – Катализируемое Cp_2TiCl_2 взаимодействие метиленадамантана с $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ при комнатной температуре и при нагревании

Так, при проведении вышеуказанной реакции при комнатной температуре ($\sim 20\text{--}22$ °С) образуется 1-фторспиро[адамantan-2,2'-бориран] **22** в виде комплекса с ТГФ, который охарактеризован методом ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F) спектроскопии без выделения в индивидуальном виде. При попытке выделить его с помощью вакуумной перегонки (возгонки) он разрушался, что связано с термической нестабильностью комплекса. Проведение данной реакции при температуре более 30 °С способствует образованию димерного продукта адамантана – 2-((адамantan-2-илиден)метил)-2-метиладамантана **23** (Схема 2.15). Димер **23** выделен и идентифицирован методами спектроскопии ЯМР, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Образование подобного димерного аддукта нехарактерно для реакции циклоборирования и наблюдается впервые.

В спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H 1-фторспиро[адамantan-2,2'-борирана] **22** зафиксированы сигналы адамантанового ядра, за исключением спиро-углеродного атома и соседнего с ним атома углерода метиленовой группы трехчленного фрагмента (C(3)-B-C(2)H₂), непосредственно связанных с квадрупольным атомом бора, и групп C(4)H и C(10)H, связанных со спироуглеродным атомом, что характерно для подобных напряженных борсодержащих циклических систем [74, 84, 88, 96, 123].

Регистрация масс-спектров методом масс-спектрометрии (ГХ-МС и ВЭЖХ-МС) не позволяет обнаружить пик молекулярного иона нестабильного бораспирокарбоцикла **22·ТГФ**. Для получения подходящего для масс-спектрометрического анализа соединения проведен его гидролиз. В масс-спектре

ГХ-МС продукта гидролиза зафиксирован пик молекулярного иона с m/z 166, соответствующий спирту **25** (Схема 2.16). Очевидно, в результате процесса автоокисления за счет молекулы тетрагидрофурана борсодержащий цикл **22·ТГФ** трансформируется [92,108–110]. Кроме того, зафиксирован пик осколочного иона m/z 164, предположительно образующийся при отрыве группы ВОН от промежуточного соединения **24**.

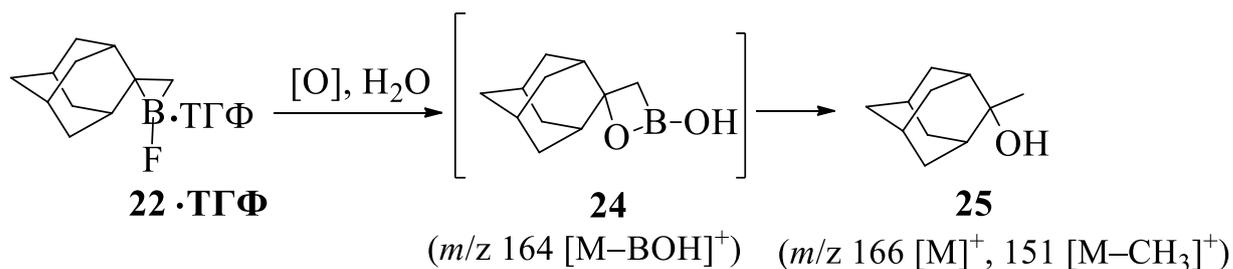


Схема 2.16 – Гидролиз и окисление бораспирана **22·ТГФ**

Характеристичные сигналы атома бора и фтора в спектрах ЯМР $^{11}\text{В}$ и ^{19}F продуктов циклоборирования помогают контролировать исход реакции, обнаруживать наличие или отсутствие целевых продуктов. Так, спектр ЯМР $^{11}\text{В}$ реакционной массы после окончания реакции метиленадамантана с $\text{ВF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ в присутствии $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$ при комнатной температуре ($\sim 20\text{--}22\text{ }^\circ\text{C}$) (Рисунок 2.10 а) показал сигнал $\delta_{\text{В}} -0.84$ м.д., который отнесен к продукту реакции 1-фторзамещенному бораспирану **22·ТГФ**. В спектре ЯМР $^{11}\text{В}$ реакционной массы, полученной при нагревании, данный сигнал не обнаружен (Рисунок 2.10 б), что дополнительно подтверждает вывод об образовании целевого бораспиракарбоцикла в разработанных условиях при комнатной температуре.

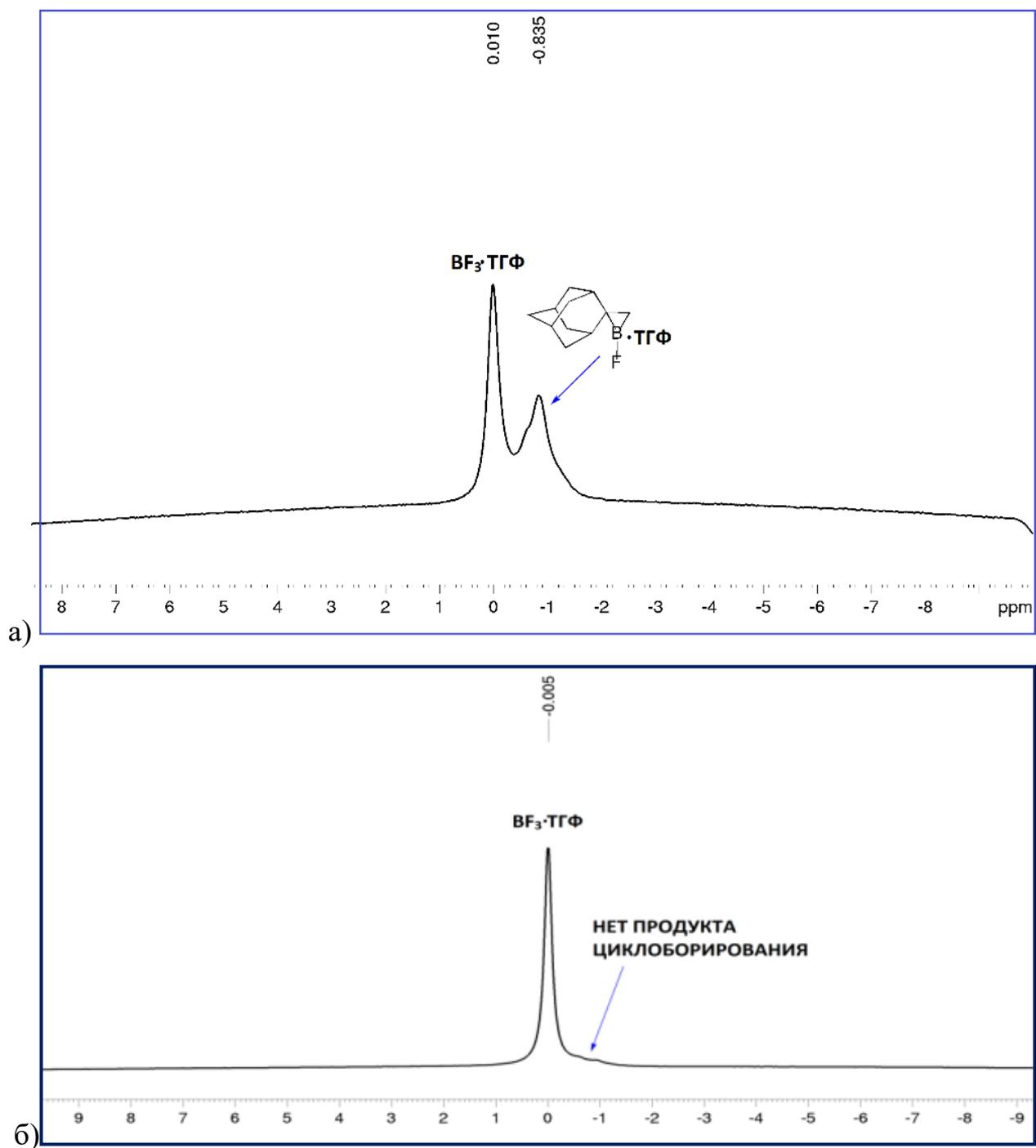


Рисунок 2.10 – Спектры ЯМР ^{11}B реакционной смеси после окончания реакции метиленадамантана с $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ в присутствии $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$ (*d*-THF, 295 K): а) реакция при комнатной температуре, б) реакция при нагревании (от 30 до 55 °C).

Сигнал атома фтора в спектре ЯМР ^{19}F для **22**·ТГФ проявляется при $\delta_{\text{F}} = -151.72$ м.д.

Бораспиран **22**·ТГФ охарактеризован методом ЯМР в растворе без выделения в индивидуальном виде, поэтому при исследовании его структуры дополнительно использовали расчетные данные.

Для 1-фторзамещенных борацикланов характерно образование как комплексов с ТГФ, так и ассоциатов с BF_3 [84], а также галоген-мостиковых димеров, существование которых ранее предложено [124]. Подобные ассоциаты и димеры образуются по донорно-акцепторному механизму за счет наличия электроотрицательного атома F и вакантной орбитали атома бора. Для бораспирокарбоцикла **22** были рассмотрены возможные структуры комплексов **A–D** (Рисунок 2.11). Исследование поверхности потенциальной энергии комплексов **A–D** с помощью квантовохимических расчетов методом PBE/3z (программа PRIRODA 6.0 [125]) показало, что все комплексы являются стабильными.

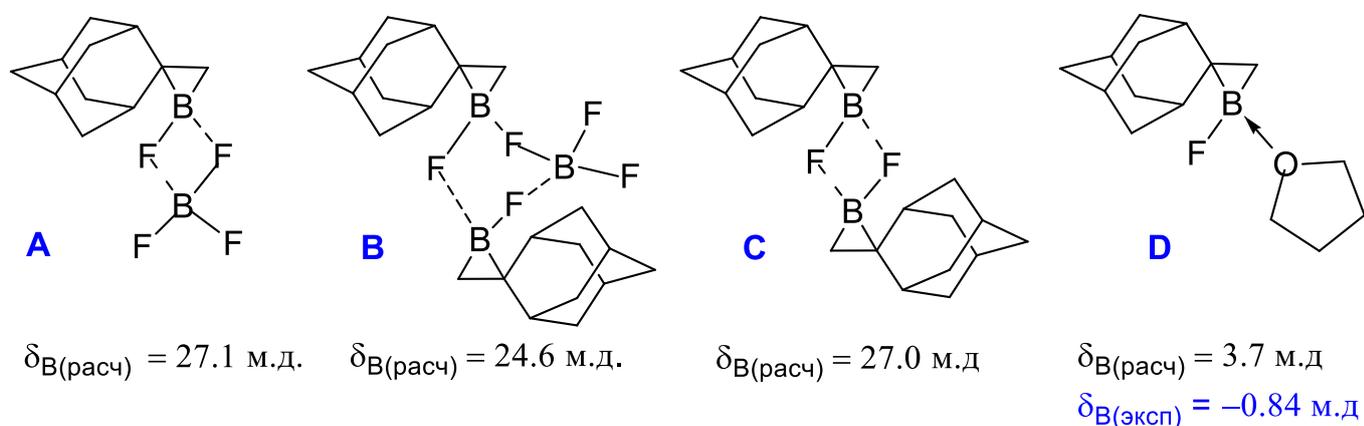


Рисунок 2.11 – Структуры комплексов для 1-фторзамещенного спиро[адамантан-2,2'-борирана] **22**

На рисунке 2.12 представлены их оптимизированные структуры.

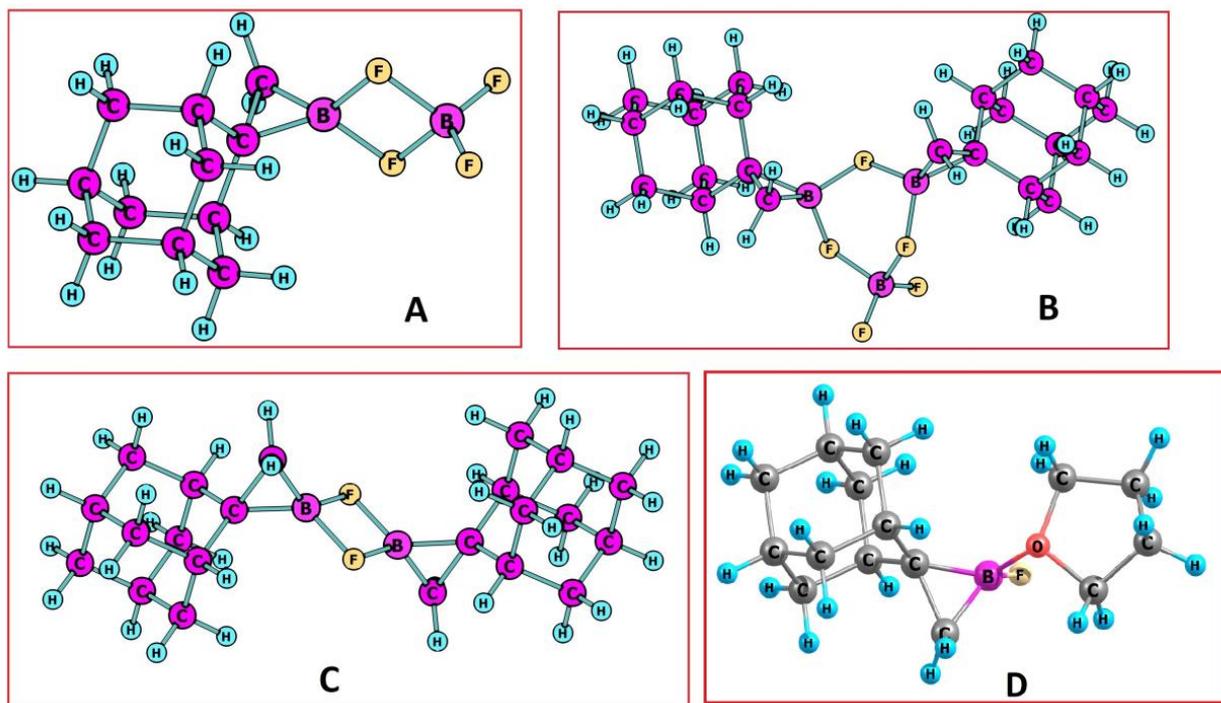


Рисунок 2.12 – Оптимизированные структуры минимумов **A–D**, рассчитанные методом DFT–PBE/3z (программа PRIRODA 6.0)

При комнатной температуре энтальпия реакции образования комплекса 1-фтор-спиро[адамантан-2,2'-борирана] **22** с ТГФ (**D**) имеет отрицательное значение ($\Delta H = -15.7$ ккал/моль) и данный процесс является энергетически выгодным ($\Delta G = -2$ ккал/моль) (Таблица 2.3). Поэтому сигнал атома бора в спектре ЯМР ^{11}B для **22** наблюдается в области тетракоординированных соединений бора при $\delta_{\text{B}} -0.84$ м.д.

Таблица 2.3 – Термодинамические параметры комплексов **A–D**

Реакция	ΔH , ккал/моль	ΔG , ккал/моль	ΔS , кал/(моль·К)
22 +BF ₃ → A	6.6	19.7	-43.9
22 + 22 +BF ₃ → B	1.8	28.1	-88.3
22 + 22 → C	2.1	15.9	-46.2
22 +ТГФ → D	-15.7	-2.0	-46.0

Дополнительно рассчитанное методом DFT–PBE/3z (программа PRIRODA 6.0 [125]) значение химического сдвига атома бора комплекса **22**·ТГФ (**D**) составляет $\delta_{\text{расч}}(\mathbf{D}) = 3.7$ м.д., которое хорошо согласуется с экспериментальным значением ($\delta_{\text{эксп}} = -0.84$ м.д.) (Рисунок 2.11). Разница между расчетным и наблюдаемым химическим сдвигом атома бора для комплекса **D** составляет не более 4.5 м.д., что находится в пределах допустимой ошибки для шкалы атома бора (в пределах 5 м.д. [126, 127]). Таким образом, расчетное значение химического сдвига атома бора для комплекса 1-фторзамещенного спироборирана с молекулой ТГФ (**D**), имеющего наименьшую энтальпию процесса комплексообразования, соответствует экспериментальному значению для комплекса 1-фторспиро[адамантан-2,2'-борирана] **22**.

Примеры синтеза и спектральные данные некоторых тетрагидрофурановых комплексов описаны в литературе: 1-фторзамещенный бориран **26** [84], аннелированный бориран **27** [128] (Рисунок 2.13). Как указано в литературе, стабильность подобных соединений зависит от структуры борацикланов.

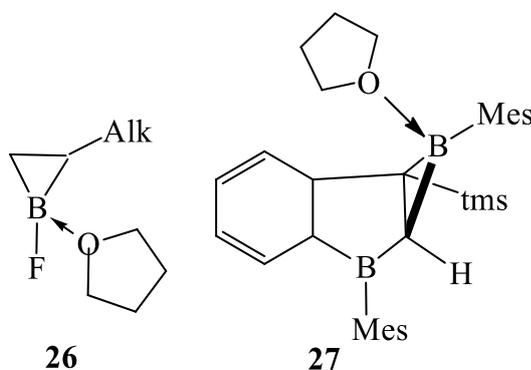


Рисунок 2.13 – Структуры комплексов бориранов с ТГФ

Для получения новых 1-R-замещенных спиро[адамантан-2,2'-бориранов] были осуществлены Ti-катализируемые реакции циклоборирования метилиденадамантана с помощью дихлорборанов $\text{RBCl}_2 \cdot \text{SMe}_2$ (R = циклооктил-, экзо-норборнил), ранее предложенных в качестве эффективных реагентов для синтеза бориранов [18]. Выбор данных борирующих реагентов для синтеза спиросочлененных с адамантаном борацикланов обусловлен возможностью

получения после выделения методом перегонки оксидциклоалкилзамещенных бориранов, содержащих связь В–О–С в своей структуре. Образование связей В–О–С в подобных соединениях, как оказалось, стабилизирует борорганический продукт [18].

Установлено, что в результате реакции метиленадамантана с предварительно полученными по методу [18] комплексами $\text{RBCl}_2 \cdot \text{SMe}_2$ (R = циклооктил, *экзо*-норборнил) в присутствии каталитической системы $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$ при соотношении реагирующих веществ метиленадамантан : $\text{RBCl}_2 \cdot \text{SMe}_2$: Cp_2TiCl_2 : Mg = 1 : 1.1 : 0.2 : 1 в ТГФ при нагревании до 60 °С в течение 7 ч образуются бораспиракарбоциклы **28a,b**, которые выделены методом возгонки в виде спиро[адамантан-2,2'-бориранов] **29a,b** с оксоциклическими заместителями при атоме бора с выходами 70–75% (Схема 2.17).

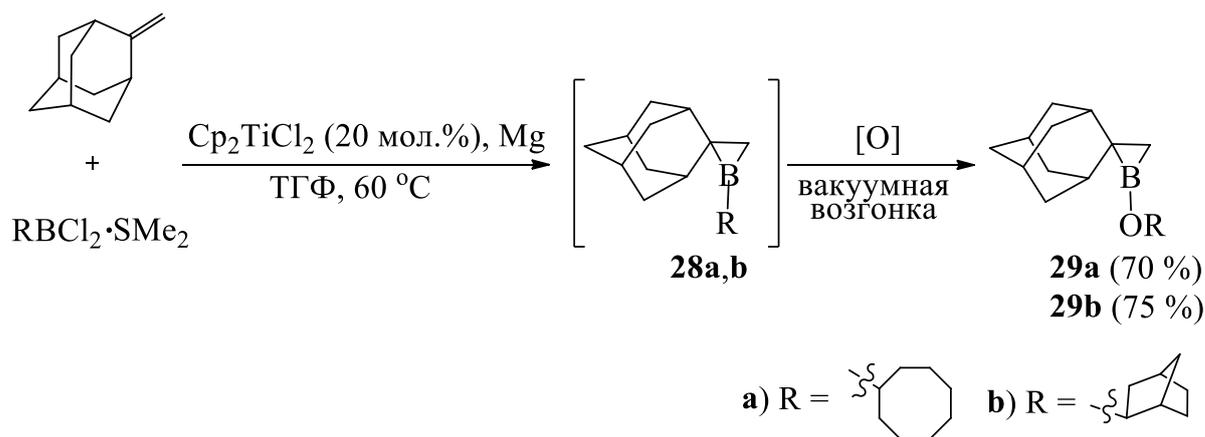


Схема 2.17 – Синтез спиро[адамантан-2,2'-бориранов] **29a,b**

Структура спиро[адамантан-2,2'-бориранов] **29a,b**, выделенных методом возгонки в виде твердых веществ бледно-желтого цвета, идентифицирована с помощью мультаядерной спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{11}B , а также 2D COSY, HSQC и HMBC в комбинации с DOSY экспериментом (Рисунок 2.14).

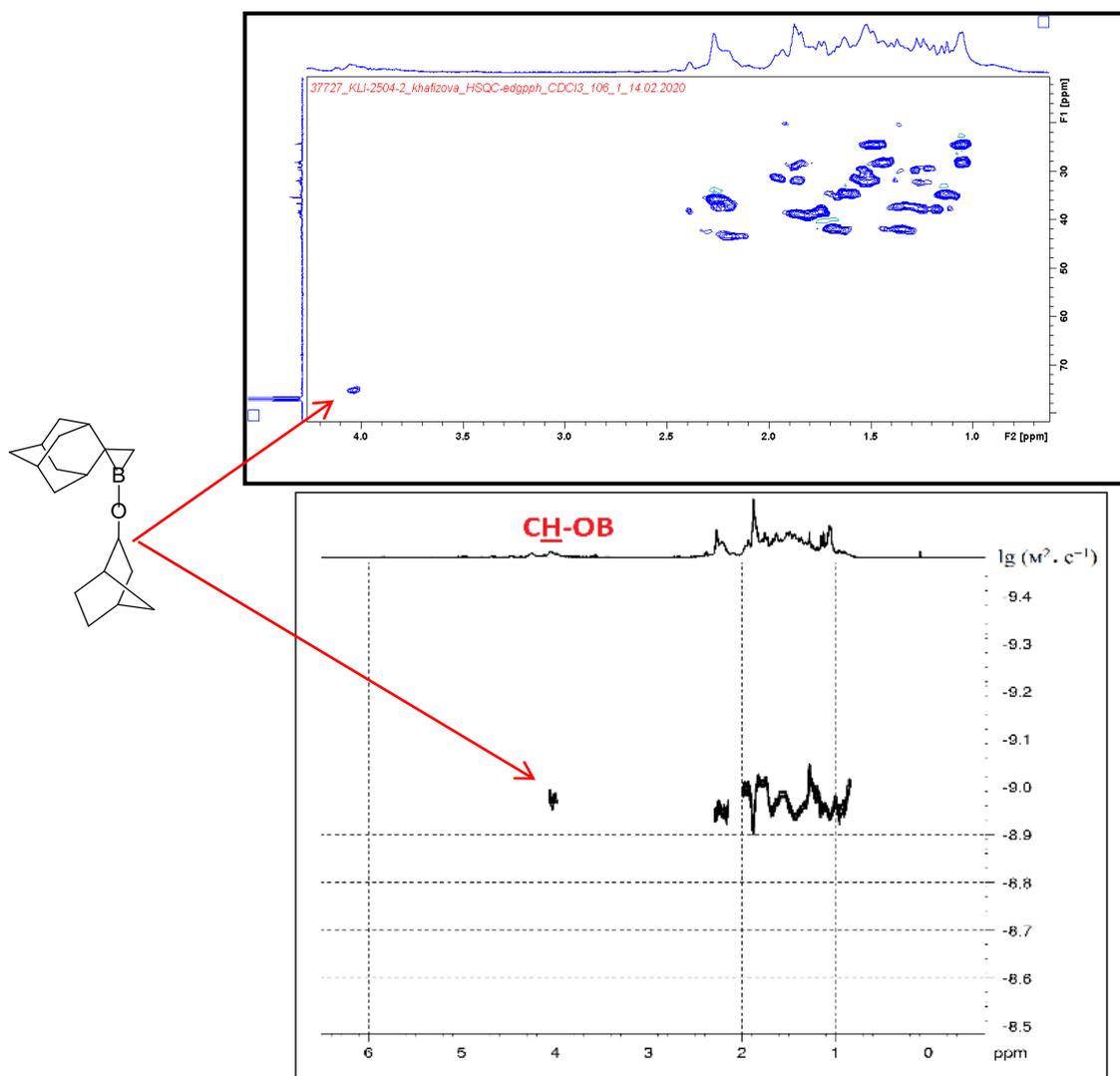


Рисунок 2.14 – Эксперименты HSQC и DOSY для [(бицикло[2.2.1]гептан-2-ил)окси]спиро[адамантан-2,2'-борирана] **29b**

Так, для бораспирокарбоцикла **29b** сигналы протона $\text{BO}-\text{CH}^{\text{Norb}}$, а также все наблюдаемые сигналы протонов адамантанового и норборнанового фрагментов имеют пересечения лишь с одним пиком по шкале скорости диффузии в спектре DOSY. Это указывает на то, что рассматриваемые сигналы протонов принадлежат одному и тому же соединению.

Кроме того, в спектре ЯМР ^1H предложенной структуре спиро[адамантан-2,2'-борирана] **29b** соответствует соотношение интегральных интенсивностей сигналов протона $\text{CH}-\text{OB}$ и суммы всех проявляющихся протонов адамантанового

и норборнанового фрагментов (без учета протона CH-OH), равное 1:24 (Рисунок 2.15).

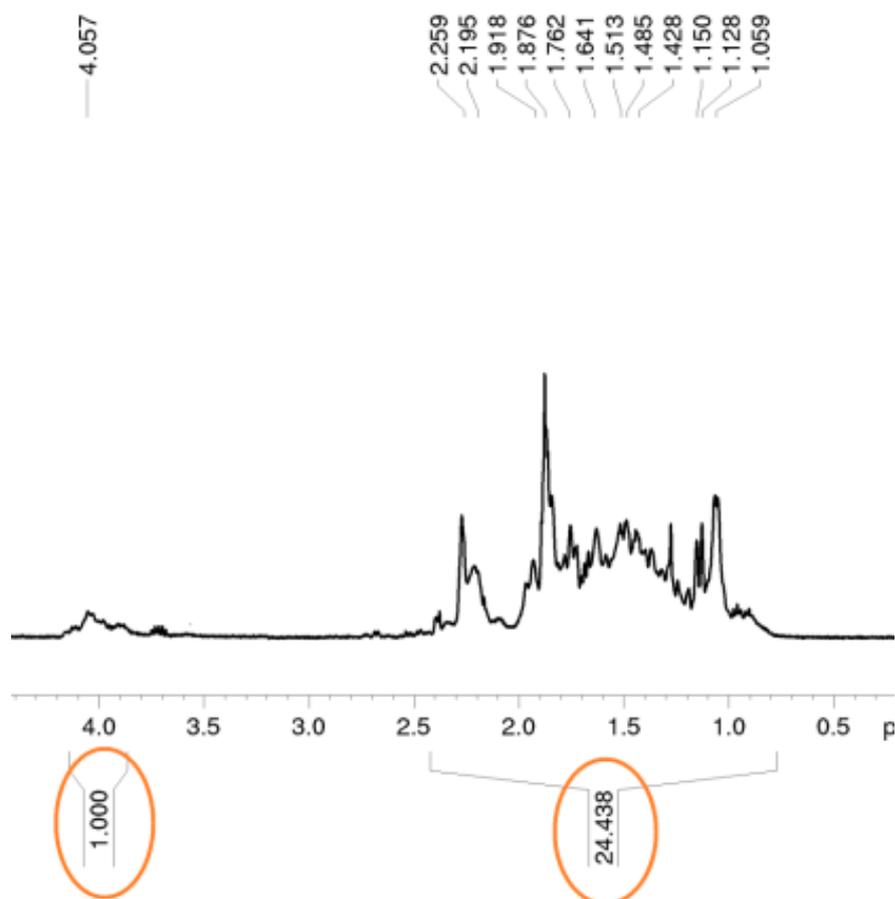


Рисунок 2.15 – Спектр ЯМР ^1H [(бицикло[2.2.1]гептан-2-ил)окси]спиро[адамантан-2,2'-борирана] **29b**

Таким образом, разработаны условия для синтеза ранее неописанных 1-фтор- и 1-оксицикло(бицикло)алкилзамещенных спиро[адамантан-2,2'-бориранов] **22·ТГФ**, **29a,b** методом циклоборирования метиленадамантана с помощью $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ или дихлорборанов $\text{RBCl}_2 \cdot \text{SMe}_2$ (R = циклооктил, *экзо*-норборнил) в присутствии катализатора Cr_2TiCl_2 и Mg . Установлено, что в отличие от 1-фторспиро[адамантан-2,2'-борирана] **22·ТГФ**, идентифицированного в растворе в виде комплекса с ТГФ, 1-оксицикло(бицикло)алкилзамещенные спиро[адамантан-2,2'-борираны] **29a,b** существуют в виде стабильных при комнатной температуре индивидуальных соединений.

2.4 Синтез спироборакарбоциклов на основе метиленовых производных монотерпенов

При выполнении задачи по получению борсодержащих спиросоединений на основе терпенов изучено Ti-катализируемое циклоборирование монотерпенов и их метиленовых производных ((-)- β -пинен, (-)-камфен и метиленпроизводные L-ментола, D(+)-камфоры) с помощью трифторида бора (и экзонорборнилдихлорборана). Терпены, будучи одними из самых доступных и распространенных природных продуктов, являются привлекательными и перспективными исходными соединениями в органическом синтезе. Терпены и их производные широко используются в медицине, пищевой и парфюмерной промышленности, а также в качестве полупродуктов в синтезе природных биологически активных соединений [129–131]. Поэтому синтез ранее неизвестных борсодержащих производных терпенов является одним из важнейших направлений химии терпенов.

В качестве субстратов в реакции с трифторидом бора исследованы (-)- β -пинен, (-)-камфен и метиленпроизводное L-ментола. Эксперименты показали, что при взаимодействии β -пинена с $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ в присутствии каталитической системы $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$ в разработанных условиях (ТГФ, 4–6 ч, 25–30 °С) при соотношении реагентов олефин : $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$: Cr_2TiCl_2 : Mg = 1 : 4 : 0.2 : 1 образуется 1'-фторзамещенный спиро[бицикло[3.1.1]гептан-2,2'-бориран] **30** с выходом 71 % (Схема 2.18).

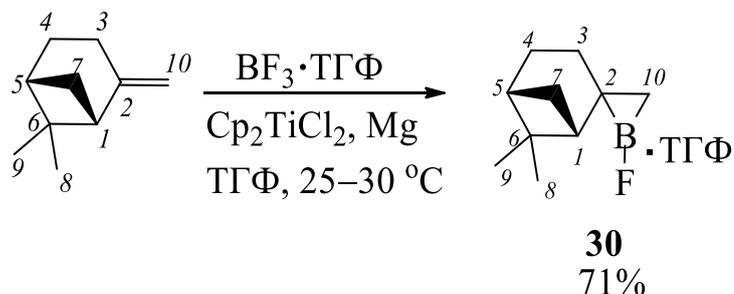


Схема 2.18 – Синтез бораспирокарбоцикла **30** на основе реакции β -пинена с $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ под действием $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$

Продукт реакции **30** анализировали методом ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{11}B и ^{19}F спектроскопии без выделения в индивидуальном виде и сравнивали с соответствующими данными исходного β -пинена. В результате реакции происходит полное расхождение исходного β -пинена, поскольку в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H реакционной массы отсутствуют сигналы sp^2 -гибридизованных атомов углерода двойной связи группы $\text{C}(2)=\text{C}(10)\text{H}_2$ и соответствующих протонов. В спектре ЯМР ^{13}C 1'-фторзамещенного бораспирокарбоцикла **30** наблюдается значительное смещение (на 5 м.д.) сигнала мостикового атома углерода $\text{C}(7)$ (δ_{C} 33.0 м.д.) относительно сигнала атома $\text{C}(7)$ исходного β -пинена (δ_{C} 27.8 м.д.). Кроме того, разница химических сдвигов диастереотопных протонов $\text{C}(7)\text{H}^A$ и $\text{C}(7)\text{H}^B$ в его спектре ЯМР ^1H достигает 1.46 м.д. (Рисунок 2.16), в то время как в спектре исходного β -пинена аналогичная разница составляет 0.89 м.д. Сигналы атомов углерода и водорода в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H группы $\text{H}_2\text{C}(10)\text{--B--C}(2)$, непосредственно связанных с квадрупольным атомом бора или удаленных от него на 2-3 химические связи, не проявляются при комнатной температуре, что характерно для бориранов [74, 84, 88, 96] и спиробориранов [95]. Сигнал четвертичного атома углерода $\text{C}(6)$ (δ_{C} 40.5 м.д.) обнаружен с помощью эксперимента НМВС.

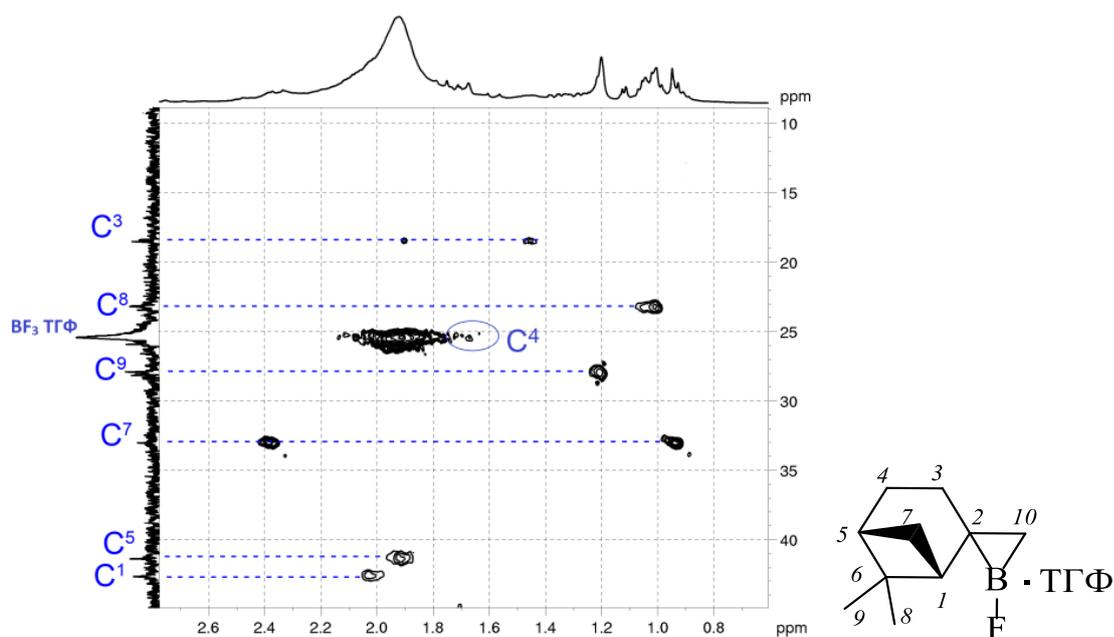


Рисунок 2.16 – Спектр HSQC 1'-фторзамещенного бораспирокарбоцикла **30**

Образование продукта гидроборирования [17] в условиях каталитической реакции β -пинена с трифторидом бора исключили, поскольку в спектрах ЯМР ^{13}C подобных соединений, полученных на основе β -пинена, проявляются все десять [132] или девять [133] резонансных сигналов атомов углерода пинанового скелета.

Сильнопольный сигнал атома бора в спектре ЯМР ^{11}B при $\delta_{\text{B}} -0.97$ м.д. отнесен к комплексу бораспирана **30** с молекулой ТГФ. Сигнал атома фтора в спектре ЯМР ^{19}F проявляется при $\delta_{\text{F}} -151.09$ м.д.

В масс-спектре продукта окисления **31** зафиксирован пик фрагментарного иона с m/z 152 $[\text{M}-\text{BF}]^+$ (Схема 2.19).

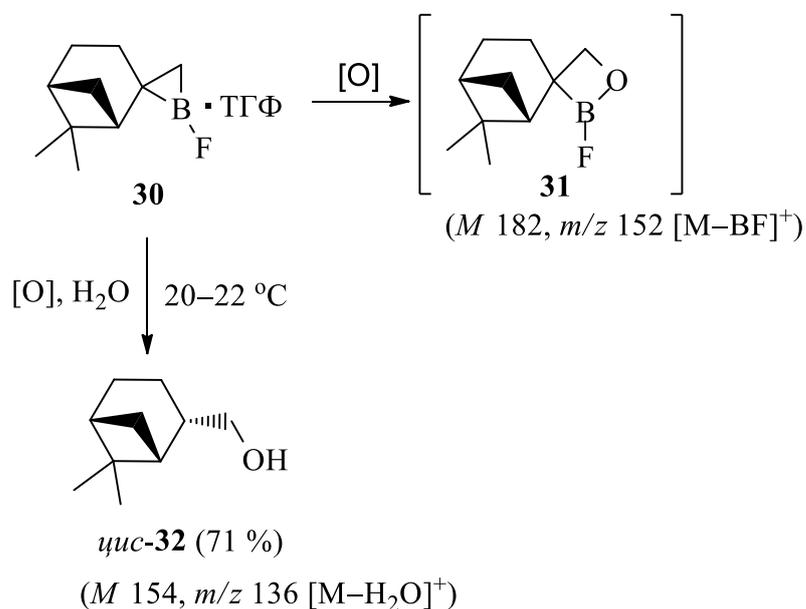


Схема 2.19 – Окисление и гидролиз 1-фторзамещенного бораспирана **30**

После взаимодействия бораспирана **30** с водой получен спирт **32** (Схема 2.19). Образование миртанола **32** с исключительно *cis*-конфигурацией свидетельствует не только о стереоселективности реакции циклоборирования, но и о сохранении бициклического фрагмента терпена.

Таким образом, продукт каталитической реакции β -пинена с $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ идентифицирован как 1'-фторзамещенный спиро[бицикло[3.1.1]гептан-2,2'-бориран] **30** в виде комплекса с молекулой ТГФ, выход которого (71 %) соответствует выходу соответствующего спирта *cis*-**32**.

Следует отметить, что проведение каталитической реакции β -пинена с $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$ выше $50\text{ }^\circ\text{C}$ сопровождается перегруппировкой бициклического фрагмента. Так, после гидролиза из реакционной смеси наряду с миртанолом *цис*-**32** в качестве побочного продукта был выделен диастереомерно чистый *o*-мент-6-ен-8-ол **33** с выходом 25% (Рисунок 2.17). Очевидно, что *o*-мент-6-ен-8-ол **33** образуется в результате изомеризации двойной связи и разрыва связи C(5)–C(6) четырехчленного фрагмента β -пинена.

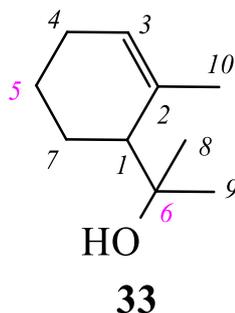
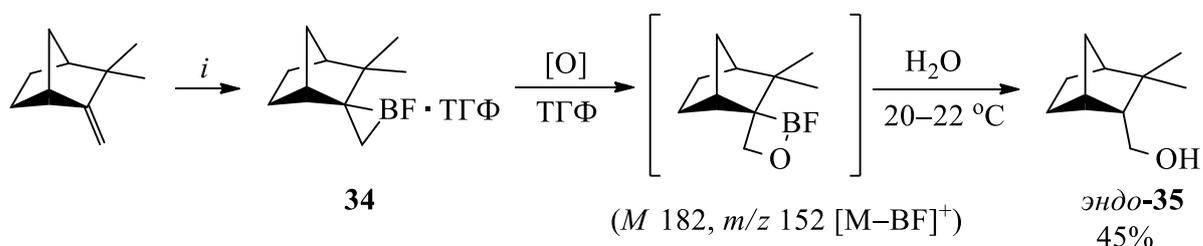


Рисунок 2.17 – Структура *o*-мент-6-ен-8-ола **33**

Полученные результаты согласуются с литературными данными о том, что в присутствии кислотных катализаторов, таких как трифторид бора или соединения Ti, β -пинен подвергается скелетным перегруппировкам с образованием моноциклических и ациклических продуктов (производные α -пинена, лимонена, мирцена и др.). Например, в работах [133, 134], описаны подобные процессы изомеризации двойной связи β -пинена и разрыва связи C(1)–C(6), протекающие по радикальному механизму.

На основе (–)-камфена в разработанных условиях получен 1'-фтор-3,3-диметилспиро[бицикло[2.2.1]гептан-2,2'-бориран] **34** (Схема 2.20). Относительная конфигурация бораспирана **34** определена путем его трансформации в *эндо*-камфенол *эндо*-**35**.



i : $BF_3 \cdot THF$, Cr_2TiCl_2 (20 мол.%), Mg, $25-30\text{ }^\circ\text{C}$, THF

Схема 2.20 – Синтез 1'-фтор-замещенного спироборакарбоцикла **34** на основе (-)-камфена с последующим окислением-гидролизом

При использовании в качестве исходного соединения метиленментана, синтезированного на основе L(-)-ментола олефинированием по Виттигу [135, 136], получен 1-фторзамещенный бораспиран **36** (Схема 2.21).

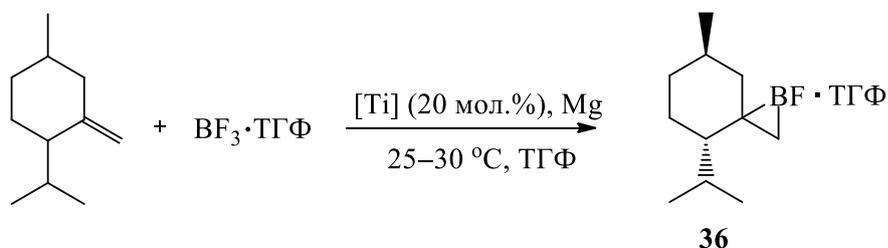


Схема 2.21 – Синтез спироборакарбоцикла **36** на основе метиленментана

Аналогично 1'-фторспиро[бицикло[3.1.1]гептан-2,2'-борирану] **30** сигналы атома бора в спектрах ЯМР ^{11}B бораспиранов **34** и **36** проявляются в области тетракоординированных соединений бора при $\delta_B -1.00$ ($W_{1/2} = 37.4$ Гц) и -0.94 м.д. ($W_{1/2} = 27.9$ Гц), соответственно. Уширение данных сигналов, очевидно, обусловлено взаимодействием атома бора с соседним магнитно-активным атомом фтора, а также комплексообразованием 1-фторзамещенных бораспиранов **30**, **34** и **36** с молекулой тетрагидрофурана.

При вовлечении в реакцию с терпенами других галогенидов бора $BHal_3$ ($Hal = Cl, Br, I$) бораспираны не образуются, поскольку галогениды бора реагируют с молекулой растворителя (THF) (см. раздел 2.2).

Таким образом, при разработке условий для синтеза 1-фторзамещенных спироборакарбоциклов, в которых терпеновый каркас спиросочленен с

борирановым фрагментом, установлено, что реакцию циклоборирования β -пинена, (-)-камфена или метиленментана с $\text{VF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ под действием Cr_2TiCl_2 необходимо проводить при соотношении реагирующих веществ олефин : $\text{VF}_3 \cdot \text{ТГФ}$: Cr_2TiCl_2 : $\text{Mg} = 1 : 4 : 0.2 : 1$ в ТГФ в течение 6 ч при 25–30 °С.

Для получения 1-(бициклоалкил)оксизамещенных спиротерпеноидов осуществлены эксперименты по исследованию Ti-катализируемых реакций β -пинена, (-)-камфена и 2-метиленборнана с реагентом экзо-норборнилдихлорбораном. Наиболее успешными оказались эксперименты с 2-метиленборнаном. Так, по реакции 2-метиленборнана с экзо-норборнилдихлорбораном в присутствии Cr_2TiCl_2 и Mg образуется спиробориран **37**, который после перегонки при пониженном давлении выделен в виде 1-(бицикло[2.2.1]гепт-2-илокси)-замещенного бораспирана **38** с выходом 75 % (Схема 2.22).

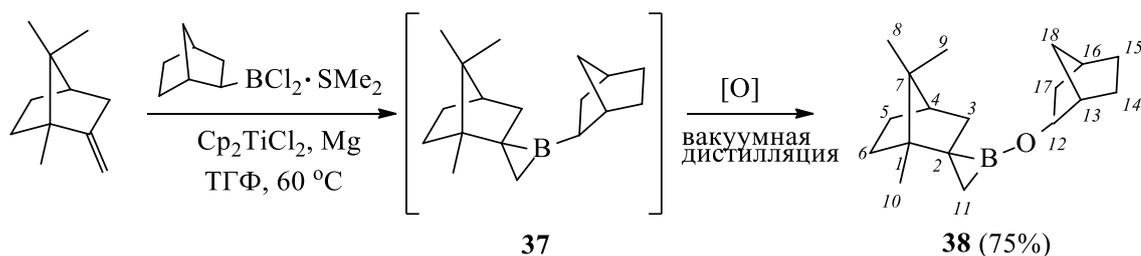


Схема 2.22 – Синтез 1-(бицикло[2.2.1]гепт-2-илокси)-замещенного бораспирана **38** на основе (+)-2-метиленборнана

После взаимодействия бораспирана **38** с водой трехчленный борирановый фрагмент не разрушается – образуется спиробориранол **39** ($[\alpha]_D^{21} = -5.8$ (CHCl_3 , $S = 0.842$), выделенный методом перегонки при пониженном давлении в виде бесцветной жидкости (Схема 2.23).

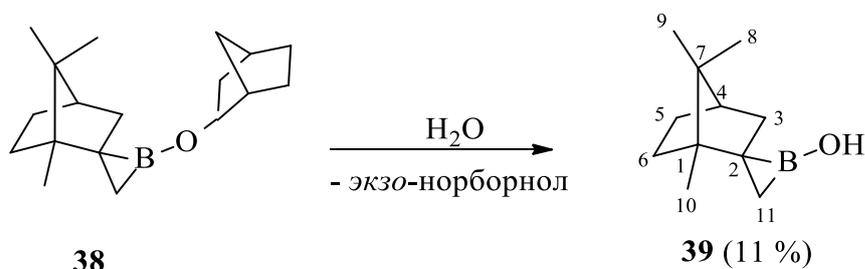


Схема 2.23 – Гидролиз спироборирана **38** с получением спироборианола **39**

Структура бораспирокарбоциклов **38** и **39** подтверждена с помощью одномерных (^1H , ^{13}C , ^{11}B , DEPT 135) и двумерных (HSQC, HMBC и HH COSY) экспериментов ЯМР, согласно которым спектральные характеристики ЯМР ^{13}C и ^1H терпеновых фрагментов для двух соединений практически идентичны между собой. Например, в спектрах ЯМР ^{13}C сигналы двух метильных заместителей мостика C(8)H₃ и C(9)H₃ проявляются одним сигналом при δ_{C} 20.53 м.д. (для бораспиранов **38** и **39**). Сигналы C(2) и C(11) трехчленного бориранового цикла и сигналы C(1) бицикло[2.2.1]гептанового каркаса не зафиксированы при комнатной температуре, так же как и протоны при C(11) в спектре ЯМР ^1H . При этом все остальные сигналы протонов уширены. В связи с тем, что ряд сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C для подобных соединений не фиксируется, стереохимия спиробориранов **38** и **39** не определена.

В спектре ЯМР ^{11}B сигнал атома бора спироборирана **38** наблюдается в более слабом поле при δ_{B} 32.3 м.д. по сравнению со спиробориранолом **39** при δ_{B} 19.4 м.д. ($W_{1/2} = 250$ Гц).

Как оказалось, экзо-норборнилдихлорборан не образует продукты циклоборирования β -пинена и (-)-камфена, что связано с активным взаимодействием данного реагента с молекулой ТГФ. Так, в результате реакций с экзо-норборнилдихлорбораном был выделен 2-(4-хлорбутокси)тетрагидрофуран **40** с выходом 52% (в случае (-)-камфена выход 48%). Очевидно, что 2-(4-хлорбутокси)тетрагидрофуран **40** формируется с участием двух молекул ТГФ (Рисунок 2.17). Однако в отсутствии катализатора и магния он не образуется.

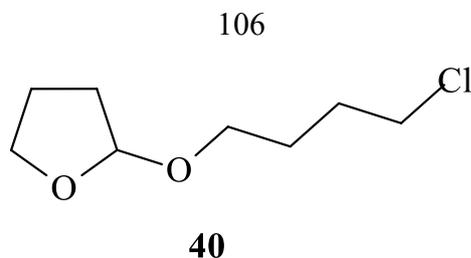


Рисунок 2.17 – Структура 2-(4-хлорбутокс)тетрагидрофурана **40**

Структура производного тетрагидрофурана **40** доказана с помощью данных ЯМР ^1H и ^{13}C , а также масс-спектрометрии с ионизацией электронами (ЭУ). Пик молекулярного иона (m/z 178) в масс-спектре отсутствует, однако малоинтенсивный пик ионов $[\text{M}-\text{H}]^+$ с m/z 177 является характеристичным, так как изотопный пик данного иона с m/z 179 свидетельствует о присутствии атома хлора в его составе. Наиболее интенсивные пики осколочных ионов с m/z 91 (35 %) и 71 (100 %) характеризуют хлорбутановый и тетрагидрофурановый фрагменты, соответственно.

Таким образом, разработаны условия для синтеза новых 1-фтор-, 1-(бицикло[2.2.1]гепт-2-илокси)- и 1-гидроксизамещенных спиротерпеноидов **30**, **34**, **36**, **38**, **39**. Установлено что синтез 1-фторзамещенных спироборакарбоциклов **30**, **34**, **36** на основе β -пинена, (-)-камфена или метилентанана необходимо осуществлять при соотношении реагирующих веществ олефин : $\text{VF}_3 \cdot \text{TGF}$: Cr_2TiCl_2 : $\text{Mg} = 1 : 4 : 0.2 : 1$ в ТГФ в течение 6 ч при 25–30 °С. На основе 2-метилентанана и экзо-норборнилдихлорборана в условиях олефин : [V] : [Ti] : $\text{Mg} = 1 : 1.1 : 0.2 : 1$ (ТГФ, 7 ч, 60 °С) получен стабильный кислородсодержащий 1-(бицикло[2.2.1]гепт-2-илокси)-замещенный бораспиран **38**, который после гидролиза трансформируется в спиробориранол **39** с сохранением трехчленного циклического фрагмента.

Синтезированные борсодержащие спиротерпеноиды представляют интерес в качестве полупродуктов при получении биологически активных соединений.

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Одномерные (^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F) и двумерные (COSY, HSQC, HMBC) спектры ЯМР записаны на спектрометре Bruker Avance 400 с рабочими частотами 400.13 (^1H), 100.62 (^{13}C), 128.33 (^{11}B), 376.37 МГц (^{19}F) и Bruker Avance 500 с рабочими частотами 500.13 (^1H), 125.76 (^{13}C), 160.46 (^{11}B), 470.59 МГц (^{19}F), растворитель – CDCl_3 . При регистрации спектров ЯМР ^1H и ^{13}C в качестве внутреннего стандарта использовали Me_4Si , для спектров ^{11}B – $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, для спектров ^{19}F – CCl_3F . Химические сдвиги (δ) даны в миллионных долях.

Хроматомасс-спектральный анализ продуктов реакции проводили на приборе Shimadzu GCMS QP2010 Ultra, капиллярная колонка Supelco PTE-5 (60 м \times 0.25 мм, газ-носитель – гелий, программируемая температура от 40 до 280 $^\circ\text{C}$ со скоростью 8 град/мин, энергия ионизации 70 эВ, температура инжектора 260 $^\circ\text{C}$, температура ионного источника 200 $^\circ\text{C}$). Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) измерены на приборе Bruker maXis (с ионизацией электроспреем (ESI)).

Элементный состав образцов определяли на элементном анализаторе фирмы Karlo Erba, модель 1106. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре «VERTEX 70V» («Bruker») (жидкая пленка для жидкостей, вазелин для твердых веществ. ИК-спектр для 2-((адамantan-2-илиден)метил)-2-метиладамantanа **23** получен на спектрометре Shimadzu JR Prestige-21 (Япония) в вазелине.

Температура плавления измерена на малогабаритном нагревательном столике Боэциуса с наблюдательным устройством РНМК 05 (VEB MLW Analytik).

Химические сдвиги ЯМР ^{13}C *Z/E*-изомеров **12a** рассчитаны с помощью метода GIAO B3LYP/сс-pVDZ в рамках модели поляризационного континуума РСМ (в качестве растворителя был использован хлороформ) с использованием программы GAUSSIAN 09 D.01 [101]. Оптимизация геометрических параметров и расчет матрицы гессиана для *Z/E*-изомеров **12a** была выполнена в рамках того же квантово-химического подхода. Метод B3LYP/сс-pVDZ был предложен ранее, и его высокая точность в прогнозировании химических сдвигов ЯМР ^{13}C протестирована для широкого ряда органических соединений [137].

Исследование поверхности потенциальной энергии комплексов 1-фторспиро[адамантан-2,2'-борирана] **22** (A, B, C, D) проводилось с использованием программы PRIRODA 06 (метод PBE/3z, MP2/L1), разработанной Лайковым [125]. С помощью данного метода рассчитаны также химические сдвиги атомов бора для комплексов **22** (A–D). Квантово-химические данные визуализировали с помощью программы Chemcraft [138].

3.1 Очистка исходных реагентов и растворителей

Все реакции проводили в атмосфере сухого аргона. В работе использовали коммерчески доступные метиленциклогексан, β -пинен, (–)-камфен, PhBCl_2 , $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$, BCl_3 (1 М раствор в гексане), BBr_3 , BI_3 , Cr_2TiCl_2 , а также норборнен, циклооктен, пент-1-ен и $\text{HBCl}_2 \cdot \text{SMe}_2$ для синтеза исходных $\text{RBCl}_2 \cdot \text{SMe}_2$ [18]. Метиленциклооктан, метиленциклододекан, метиленадамантан, 2-метиленборнан были синтезированы по реакции циклооктанона (циклододеканона, адамантанона, камфоры) с реагентом Виттига (метилентрифенилфосфоран CH_2PPh_3), полученным взаимодействием бромида (или йодида) трифенилметилфосфония с BuLi (или tBuOK) в Et_2O по методикам [135, 136]. Эфирные растворители (ТГФ и Et_2O) абсолютизировали кипячением над металлическим натрием и использовали свежеперегнанным.

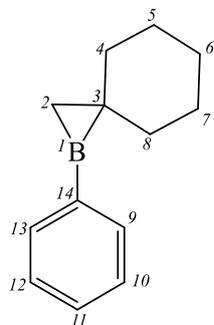
С целью создания инертной атмосферы для работы с металло- и борорганическими соединениями использовали аргон марки «чистый», дополнительно очищенный от следов влаги и кислорода пропусканием через систему колонн (30 % раствор Et_3Al в толуоле, силикагель).

3.2 Синтез 1-фенил-1-бораспироалканов

В стеклянный реактор (20 мл) в атмосфере аргона при перемешивании последовательно загружали при 0 °С 10 мл ТГФ, 0.05 г (2 ммоль) Mg (порошок), 2 ммоль метиленциклоалкана, 0.1 г (0.4 ммоль) Cr_2TiCl_2 , 0.32 г (2 ммоль) PhBCl_2 .

Смесь перемешивали при 0 °С 1 ч, затем при комнатной температуре (~20–22 °С) 6 ч. Избыток магния отфильтровывали, растворитель выпаривали, а остаток возгоняли при пониженном давлении [139].

1-Фенил-1-бораспиро[2.5]октан (3a)

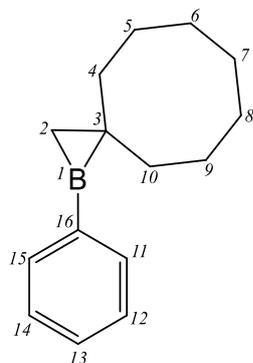


Твердое вещество белого цвета. Нестабильное соединение, чувствительно к следам кислорода и влаги. Выход 77 % рассчитан на основе суммарного выхода продуктов окисления (4, 5), которые выделены методом колоночной хроматографии.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц), δ , м.д.: 1.14–1.50 (м, 2H, C(6)H₂), 1.60–1.90 (м, 4H, C(5,7)H₂), 7.64 (т, 2H, C(10,12)H, $J = 7.5$ Гц), 7.76 (т, 1H, C(11)H), $J = 6.2$ Гц), 8.28 (д, 2H, C(9,13)H, $J = 6.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 100.62 МГц), δ , м.д.: 25.9 (C(5,7)), 26.5 (C(6)), 127.9 (C(10,12)), 132.7 (C(11)), 135.6 (C(9,13)). Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , 128.33 МГц), δ , м.д.: 45.16 ($W_{1/2}$ 360 Гц).

Сигналы атомов углерода и водорода в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H группы $\text{H}_2\text{C}(2)\text{--B--C}(3)(\text{C}(4)\text{H}_2)(\text{C}(8)\text{H}_2)$, а также C(14)–B, непосредственно связанных с квадрупольным атомом бора или удаленных от него на 2–3 химические связи, не зафиксированы в шкале времени ЯМР, что обусловлено спин-спиновым взаимодействием углерод-бор, величиной спин-спинового взаимодействия и скоростью квадрупольной релаксации ядер бора ^{11}B при комнатной температуре [100].

1-Фенил-1-бораспиро[2.7]декан (3b)

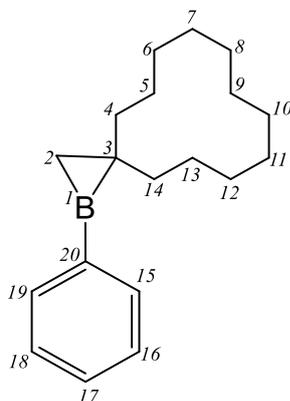


Нестабильное соединение охарактеризовано методом ЯМР в растворе CDCl_3 после отделения твердых частиц центрифугированием и полного упаривания растворителя (ТГФ). Конверсия 70 % (по данным спектроскопии ЯМР ^1H).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц), δ , м.д.: 1.20–1.85 (м, 10H, (5-9)CH₂), 7.62–7.68 (м, 3H, C(12,13,14)H), 8.30 (д, 2H, C(11,15)H, $J = 7.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 100.62 МГц), δ , м.д.: 25.6 (C(6,8)), 26.5 (C(5)), 26.9 (C(9)), 27.4 (C(7)), 128.4 (C(12,14)), 132.7 (C(13)),

135.7 (C(11,15)). Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д., 128.33 МГц), δ , м.д.: 45.81 ($W_{1/2}$ 340 Гц). Сигналы атомов углерода и водорода в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H группы $\text{H}_2\text{C}(2)\text{-B-C}(3)(\text{C}(4)\text{H}_2)(\text{C}(10)\text{H}_2)$, а также C(16)–B не зафиксированы при комнатной температуре [100].

1-Фенил-1-бораспиро[2.11]тетрадекан (3с)



Нестабильное соединение охарактеризовано методом ЯМР в растворе CDCl_3 после отделения твердых частиц центрифугированием и полного упаривания растворителя (ТГФ). Конверсия 80 % (по данным спектроскопии ЯМР ^1H).

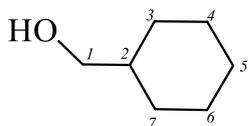
Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц), δ , м.д.: 1.21–1.90 (м, 18H, C(5-13) H_2), 7.60–7.70 (м, 3H, C(16,17,18)H), 8.26 (д, 2H, C(15,19)H, $J = 7.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 100.62 МГц), δ , м.д.: 22.6 (C(9)), 23.6 (C(8)), 24.7 (C(10)), 24.8 (C(11)), 25.8 (C(7)), 26.1 (C(6)), 26.1 (C(12)), 26.7 (C(5)), 27.0 (C(13)), 127.2 (C(16,18)), 132.7 (C(17)), 135.7 (C(15,19)). Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , 128.33 МГц), δ , м.д.: 45.05 ($W_{1/2}$ 330 Гц). Сигналы атомов углерода и водорода в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H группы $\text{H}_2\text{C}(2)\text{-B-C}(3)(\text{C}(4)\text{H}_2)(\text{C}(14)\text{H}_2)$, а также C(20)–B не зафиксированы при комнатной температуре [100].

3.3 Методика окисления 1-фенил-1-бораспиро[2.5]октана (3а)

К свежеприготовленному раствору бораспирана **3а**, полученному из 2 ммоль метиленициклогексана, в 10 мл ТГФ при 0 °С медленно прикапывали 1 мл 30 %-ного водного раствора H_2O_2 и затем добавляли 3 мл 20 %-ного водного раствора NaOH. Реакционную смесь перемешивали 5-6 ч. После отделения органического слоя водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром (2×15 мл). Эфирные экстракты объединяли с органическим слоем, сушили над CaCl_2 и концентрировали в вакууме. Индивидуальные продукты выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (40–100 меш, 30 см × 12 мм, элюент – этилацетат – гексан, 2:50). Спектральные данные и физические характеристики спиртов (**4**, **5**)

соответствуют литературным значениям [140,141].

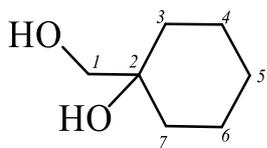
Циклогексилметанол (4)



Бесцветное масло. Выход: 70 % (0.16 г, 1.4 ммоль). $R_f = 0.41$ (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 25/1). Найдено, (%): С 73.69; Н 12.33. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$. Вычислено, (%): С 73.63; Н 12.36.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц), δ , м.д.: 0.87–1.00 (м, 2Н, $\text{C}(5)\text{H}_2$), 1.10–1.34 (м, 4Н, $\text{C}(3,4,6,7)\text{H}^A$), 1.43–1.56 (м, 3Н, $\text{C}(2)\text{H}$, $\text{C}(3)\text{H}^B$, $\text{C}(7)\text{H}^B$), 1.65–1.85 (м, 2Н, $\text{C}(4)\text{H}^B$, $\text{C}(6)\text{H}^B$), 3.45 (д, 2Н, $\text{C}(1)\text{H}_2$, $J = 6.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 100.62 МГц), δ , м.д.: 25.8 ($\text{C}(4,6)$), 26.6 ($\text{C}(5)$), 29.6 ($\text{C}(3,7)$), 40.5 ($\text{C}(2)$), 68.7 ($\text{C}(1)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 114 (2) $[\text{M}]^+$, 96 (40), 83 (75), 67 (50), 55 (100), 41 (48). Спектральные данные циклогексилметанола 4 соответствуют литературным значениям [140].

1-(Гидроксиметил)циклогексан-1-ол (5)



Гелеобразное вещество. Выход: 7 % (0.02 г, 0.14 ммоль). $R_f = 0.57$ (SiO_2 , петролейный эфир/этилацетат 5/1). Найдено, (%): С 64.49; Н 10.78. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено, (%): С 64.58; Н 10.84.

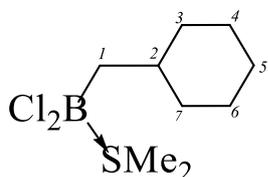
Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц) 1.1–1.80 (м, 10Н, $\text{C}(3-7)\text{H}_2$), 3.44 (с, 2Н, $\text{C}(1)\text{H}_2$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 100.62 МГц), δ , м.д.: 22.0 ($\text{C}(4,6)$), 25.8 ($\text{C}(5)$), 35.1 ($\text{C}(3,7)$), 69.6 ($\text{C}(1)$), 71.0 ($\text{C}(2)$). Спектральные данные ЯМР ^1H и ^{13}C для 1-(гидроксиметил)циклогексан-1-ола 5 соответствуют литературным значениям [141].

3.4 Синтез дихлор(циклогексилметил)борана (10)

В стеклянный реактор (10 мл) в атмосфере сухого аргона при комнатной температуре ($\sim 20\text{--}22$ °С) загружали 0.19 г (2 ммоль) метиленициклогексан и 0.58 г (2 ммоль) $\text{HBCl}_2 \cdot \text{SMe}_2$. Смесь перемешивали 4 ч. Дихлор(циклогексилметил)боран 10 в виде комплекса с SMe_2 перегоняли при пониженном давлении в токе аргона и

анализировали методом ЯМР. Анализ борана **10** можно проводить и без очищения перегонкой.

Дихлор(циклогексилметил)боран (**10**)



Бесцветная дымящаяся жидкость, т.кип. 85 °С (10 мм).

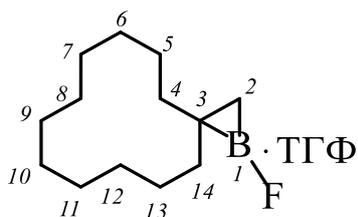
Выход: 87 % (0.42 г, 1.74 ммоль).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц), δ , м.д.: 0.82 (д, 2H, C(1)H₂, $J = 6.0$ Гц), 0.94–1.00 (м, 2H, C(3)H^A, C(7)H^A), 1.07–1.18 (м, 2H, C(5)H₂), 1.18–1.22 (м, 2H, C(4)H^A, C(6)H^A), 1.55–1.70 (м, 3H, C(2)H, C(4)H^B, C(6)H^B), 1.78–1.86 (м, 2H, C(3)H^B, C(7)H^B), 2.31 (уш. с, 6H, (CH₃)₂S). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 100.62 МГц), δ , м.д.: 19.2 (уш., (CH₃)₂S), 26.3 (C(4,6)), 26.4 (C(5)), 33.2 (уш., C(1)H₂ [сигнал детектируется только по спектру HSQC]), 35.1 (C(3,7)), 36.2 (C(2)). Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , 128.33 МГц), δ , м.д.: 11.74.

3.5 Взаимодействие метилденциклоалканов с $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ в присутствии катализатора Cr_2TiCl_2

В стеклянный реактор (20 мл) в атмосфере аргона при перемешивании последовательно загружали при 0 °С 10 мл ТГФ, 0.04 г (1.6 ммоль) Mg (порошок), 4 ммоль метилденциклододекана (метилденциклооктана или метилденциклогексана), 0.2 г (0.8 ммоль) Cr_2TiCl_2 , 2.24 г (16 ммоль) $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$. Смесь перемешивали при 50 °С 6–8 ч. Избыток магния отфильтровывали, растворитель выпаривали и продукты реакции анализировали методом ЯМР [142].

1-Фтор-1-бораспиро[2.11]тетрадекан (**11a**)

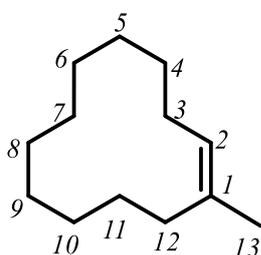


Нестабильное соединение охарактеризовано методом ЯМР в растворе без выделения в индивидуальном виде. Выход 35–48 % рассчитан из соотношения интегральных интенсивностей в спектре ЯМР ^1H относительно совместно образующегося (*Z/E*)-

метилциклододец-1-ена (**12a**), который выделен методом колоночной хроматографии.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц), δ , м.д.: 1.2 0–1.55 (м, 18H, 9 C(5-13)H₂), 2.15 (уш. с, 4H, 2CH₂ тетрагидрофурана), 4.25 (уш с, 4H, 2CH₂ тетрагидрофурана). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 100.62 МГц), δ , м.д.: 22.0–27.0 (C(5-13)), ТГФ), 72.0 (ТГФ). Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , 128.33 МГц), δ , м.д.: –0.91. Спектр ^{19}F (CDCl_3 , 376.37 МГц), δ , м.д.: –151.72. Сигналы атомов углерода и водорода в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H группы H₂C(2)–B–C(3)(C(4)H₂)(C(14)H₂) не зафиксированы при комнатной температуре [100].

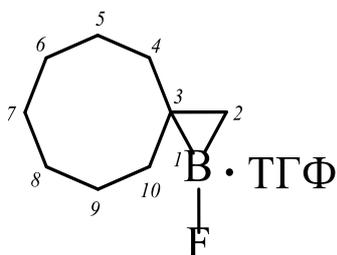
(Z/E)-1-Метилциклододец-1-ен (12a)



Бесцветная жидкость. Выход: 50 % (0.36 г, 2 ммоль). $R_f = 0.41$ (SiO_2 , петролейный эфир). Найдено, (%): C 86.50; H 13.43. $\text{C}_{13}\text{H}_{24}$. Вычислено, (%): C 86.58; H 13.42.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц), δ , м.д.: 1.20–1.50 (м, 34H, C(4-11)H₂, 2C(12)H^A), 1.62 (с, 3H, C(13)H₃), 1.68 (с, 3H, C(13)H₃), 1.78 (м, 2H, C(3)H^A), 1.91 (м, 2H, 2C(12)H^B), 2.06 (м, 2H, 2C(3)H^B), 5.11 (т, 1H, C(2)H, $J = 7.6$ Гц), 5.33 (т, 1H, C(2)H, $J = 7.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 100.62 МГц), δ , м.д.: 15.1 (C(13)), 22.3 (C(7)), 22.5 (C(7)), 23.8 (2C(6)), 23.1 (C(13)), 24.1 (C(11)), 24.2 (C(11)), 24.7 (2C(8)), 24.8 (C(9)), 24.9 (C(9)), 26.1 (C(5)), 26.3 (C(5)), 27.1 (2C(4)), 27.3 (C(10,12)), 27.7 (C(10,12)), 38.4 (C(3)), 38.5 (C(3)), 126.2 (C(2)), 127.8 (C(2)); 133.4 (C(1)), 135.2 (C(1)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 180 [$\text{M}]^+$ (30), 165 (2), 152 (2), 137 (6), 123 (12), 109 (34), 96 (69), 81 (78), 67 (80), 55 (82), 41 (100).

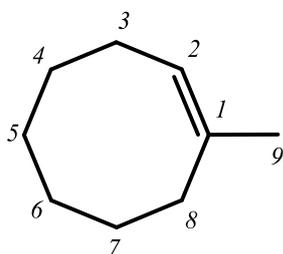
1-Фтор-1-бораспиро[2.7]декан (11b)



Нестабильное соединение охарактеризовано методом ЯМР в растворе без выделения в индивидуальном виде. Выход 36–40 % рассчитан из соотношения интегральных интенсивностей в спектре ЯМР ^1H относительно совместно образующегося (Z/E)-1-метилциклоокт-1-ена (12b), который выделен методом колоночной хроматографии.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц), δ , м.д.: 1.20–1.72 (м, 10H, C(5-9)H₂), 2.10 (уш. с, 4H, 2CH₂ тетрагидрофурана), 4.20 (уш с, 4H, 2CH₂ тетрагидрофурана). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 100.62 МГц), δ , м.д.: 24.0–29.0 (C(5-9)), ТГФ), 69.0 (ТГФ). Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , 128.33 МГц), δ , м.д.: –0.98. Спектр ^{19}F (CDCl_3 , 376.37 МГц), δ , м.д.: –151.56. Сигналы атомов углерода и водорода в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H группы H₂C(2)–B–C(3)(C(4)H₂)(C(10)H₂) не зафиксированы при комнатной температуре [100].

(Z/E)-1-Метилциклоокт-1-ен (12b)



Бесцветная жидкость. Выход: 58 % (0.29 г, 2.3 ммоль). $R_f = 0.43$ (SiO_2 , петролейный эфир). Найдено, (%): C 87.10; H 12.90. C₉H₁₆. Вычислено, (%): C 87.02; H 12.98.

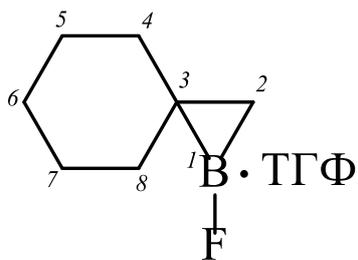
Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц), δ , м.д.: 0.80–1.57 (м, 16H, C(4-7)H₂, (Z/E)-изомеры), 1.68 (с, 3H, C(9)H₃, (Z)-изомер), 1.72 (с, 3H, C(9)H₃, (E)-изомер), 1.77–2.30 (м, 8H, 2C(8)H₂, 2C(3)H₂, (Z/E)-изомеры), 5.25 (т, 1H, C(2)H, $J = 7.8$ Гц, (Z)-изомер), 5.36 (м, 1H, C(2)H, (E)-изомер). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 100.62 МГц), δ , м.д.: (Z)-изомер 23.5 (C(9)), 26.2 (C(3,7)), 26.6 (C(5)), 27.9 (C(8)), 30.2 (C(4)), 30.3 (C(6)), 124.0 (C(2)), 135.9 (C(1)); (E)-изомер 18.2 (C(9)), 27.8 (C(3)), 30.1 (C(4)), 30.9 (C(6)), 33.5 (C(5)), 36.61 (C(7)), 41.6 (C(8)), 127.2 (C(2)), 137.0 (C(1)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 124 [M]⁺ (30), 109 (17), 96 (72), 81 (100), 67 (97), 55 (40), 41 (52).

Спектральные данные ЯМР ^1H и ^{13}C для (Z/E)-1-метилциклоокт-1-ена **12b** соответствуют литературным [105].

1-Фтор-1-бораспиро[2.5]октан (11c)

Нестабильное соединение охарактеризовано методом ЯМР в растворе без выделения в индивидуальном виде. Выход 40 % рассчитан из соотношения интегральных интенсивностей в спектре ЯМР ^1H относительно совместно образующегося 1-метилциклогекс-1-ена (**12c**), который выделен методом

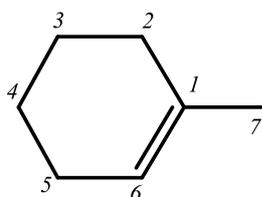
колоночной хроматографии.



Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц), δ , м.д.: 1.10–1.70 (м, 6H, $\text{C}(5-7)\text{H}_2$), 2.00 (уш. с, 4H, 2CH_2 тетрагидрофурана), 4.09 (уш. с, 4H, 2CH_2 тетрагидрофурана). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 100.62 МГц), δ , м.д.: 25.0–29.1 ($\text{C}(5-7)$, ТГФ), 69.0 (ТГФ).

Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , 128.33 МГц) δ , м.д.: –1.01. Спектр ^{19}F (CDCl_3 , 376.37 МГц), δ , м.д.: –151.70. Сигналы атомов углерода и водорода в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H группы $\text{H}_2\text{C}(2)\text{--B--C}(3)(\text{C}(4)\text{H}_2)(\text{C}(8)\text{H}_2)$ не зафиксированы при комнатной температуре [100].

1-Метилциклогекс-1-ен (12с)



Бесцветная жидкость. Выход: 50 % (0.19 г, 2.0 ммоль).

$R_f = 0.42$ (SiO_2 , петролейный эфир). Найдено, (%): С 87.41; Н 12.53. C_7H_{12} . Вычислено, (%): С 87.42; Н 12.58.

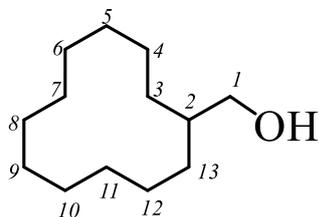
Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц), δ , м.д.: 1.00–1.57 (м, 4H, $\text{C}(3,4)\text{H}_2$), 1.60 (с, 3H, $\text{C}(7)\text{H}_3$), 1.82–2.02 (м, 4H, $\text{C}(2,5)$), 5.24 (т, 1H, $\text{C}(6)\text{H}$, $J = 7.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 100.62 МГц), δ , м.д.: 22.8 ($\text{C}(3)$), 23.4 ($\text{C}(7)$), 25.6 ($\text{C}(4)$), 26.6 ($\text{C}(5)$), 30.0 ($\text{C}(2)$), 123.2 ($\text{C}(6)$), 134.9 ($\text{C}(1)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 96 $[\text{M}]^+$ (41), 81 (100), 67 (41), 55 (29), 41 (11).

3.6 Совместный синтез циклододecilметанола (19) и (Z/E)-2-(циклододец-1-ен-1-илметил)тетрагидрофурана (20)

В стеклянный реактор (20 мл) в атмосфере аргона при перемешивании последовательно загружали при 0 °С 10 мл ТГФ, 0.097 г (4 ммоль) Mg (порошок), 0.72 г (4 ммоль) метиленициклододецена, 0.2 г (0.8 ммоль) Sr_2TiCl_2 , 2.24 г (16 ммоль) $\text{VF}_3 \cdot \text{ТГФ}$. Смесь перемешивали при 50 °С 6–8 ч. Добавляли 2 мл воды и перемешивали 3 ч. После отделения органического слоя водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром (2 x 10 мл). Эфирные экстракты объединяли с

органическим слоем, сушили над MgSO_4 . Растворитель упаривали, а продукты реакции перегоняли при пониженном давлении.

Циклододецилметанол (19)

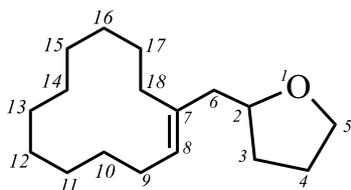


Бледно-желтая жидкость, т.кип. 170 °С (10 мм).

Выход: 35% (0.28 г, 1.4 ммоль). Найдено, (%): С 78.72; Н 13.23. $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}$. Вычислено, (%): С 78.80; Н 13.21.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц), δ , м.д.: 1.25–1.47 (м, 22H, C(3-13) H_2), 1.62–1.70 (м, 1H, C(2)), 3.48 (д, 2H, C(1) H_2 , $J = 4.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 100.62 МГц), δ , м.д.: 22.0 (C(7,9)), 23.5 (C(6,10)), 23.4 (C(5,11)), 23.7 (C(8)), 24.4 (C(4,12)), 26.2 (C(3,13)), 36.7 (C(2)), 66.9 (C(1)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 180 [$\text{M}-\text{H}_2\text{O}$] $^+$ (3), 152 (5), 137 (7), 111 (37), 96 (73), 82 (69), 69 (77), 55 (100), 41 (94).

(Z/E)-2-(Циклододец-1-ен-1-илметил)тетрагидрофуран (20)



Бесцветная жидкость, т.кип. 170 °С (3 мм). Выход:

40 % (0.40 г, 1.6 ммоль). Найдено, (%): С 81.54; Н 12.07.

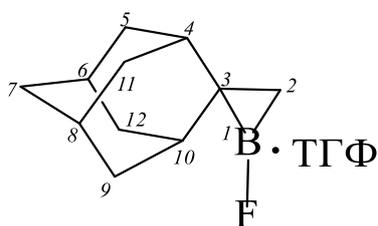
$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}$. Вычислено, (%): С 81.53; Н 12.08.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц), δ , м.д.: 1.23–1.57 (м, 36H, 2C(4,10-17) H_2), 1.62–1.72 (м, 2H, C(9) H_2), 1.82–1.99 (м, 7H, C(3) H^A , C(9) H_2 , 2C(18) H_2), 2.10–2.18 (м, 4H, C(3) H^B , C(6) H^A , C(6) H_2), 2.22–2.24 (м, 1H, C(3) H^A), 2.30–2.35 (м, 1H, C(6) H^B), 2.37–2.42 (м, 1H, C(3) H^B), 3.70–3.76 (м, 2H, 2C(5) H^A), 3.85–4.01 (м, 4H, 2C(5) H^B , 2C(2)H), 5.20 (т, 1H, C(8)H, $J = 7.5$ Гц), 5.42 (т, 1H, C(8)H, $J = 7.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 100.62 МГц), δ , м.д.: 22.3 (C(14)), 22.5 (C(14)), 23.9 (C(13)), 24.1 (C(13)), 24.4 (C(12)), 24.4 (C(12)), 24.5 (C(11)), 24.7 (C(11)), 24.9 (C(16)), 25.0 (C(16)), 25.1 (C(15)), 25.3 (C(15)), 25.5 (C(10)), 25.6 (C(10)), 25.8 (C(9)), 25.9 (C(9)), 26.4 (C(4)), 26.8 (C(4)), 27.3 (C(17)), 27.5 (C(17)), 31.2 (C(18)), 31.3 (C(18)), 31.9 (2C(9)), 34.6 (2C(3)), 36.4 (C(6)), 42.0 (C(6)), 67.6 (C(5)), 67.7 (C(5)), 77.2 (C(2)), 78.0 (C(2)), 128.0 (C(8)), 130.0 (C(8)), 134.7 (C(7)), 136.4 (C(7)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 250 [M] $^+$ (3), 71 (100), 43 (17).

3.7 Синтез комплекса 1-фтор-спиро[адамантан-2,2'-борирана] (22·ТГФ)

В стеклянный реактор (20 мл) в атмосфере сухого аргона при 0 °С при перемешивании загружали 0.05 г (0.2 ммоль) Cr_2TiCl_2 , 0.024 г (1 ммоль) Mg (порошок), 10 мл ТГФ, 0.148 г (1 ммоль) метиленадамантана и 0.44 мл (4 ммоль) $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$. Смесь перемешивали 6 ч при комнатной температуре (~20–22 °С), затем центрифугировали. Растворитель упаривали, продукт реакции анализировали методом спектроскопии ЯМР в атмосфере аргона [143].

1-Фторспиро[адамантан-2,2'-бориран] (22·ТГФ)



Нестабильное соединение охарактеризовано методом ЯМР в растворе без выделения в индивидуальном виде. Конверсия метиленадамантана до 88 % (выход соответствует выходу спирта после гидролиза).

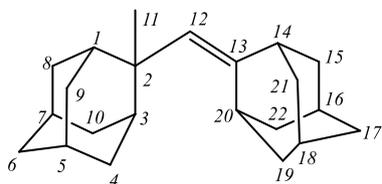
Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 500.13 МГц), δ , м.д.: 1.51–2.26 (м, 14H, C(6,8)H, C(5,7,9,11,12)H₂, ТГФ), 3.70–4.10 (уш. с, 4H, ТГФ). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 125.76 МГц), δ , м.д.: 25.2 (уш., ТГФ), 26.8 (C(6)), 28.1 (C(8)), 32.7 (C(11)), 34.3 (C(12)), 35.0 (C(9)), 37.9 (C(5)), 39.3 (C(7)), 68.0 (уш., ТГФ). Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , 160.46 МГц), δ , м.д.: –0.84 ($W_{1/2} = 58$ Гц). Спектр ^{19}F (CDCl_3 , 470.59 МГц), δ , м.д.: –151.31. Сигналы атомов углерода и водорода в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H группы $\text{H}_2\text{C}(2)\text{--B--C}(3)(\text{C}(4)\text{H})(\text{C}(10)\text{H})$ не зафиксированы при комнатной температуре [100].

3.8 Синтез 2-((адамантан-2-илиден)метил)-2-метиладамантана (23)

В стеклянный реактор (20 мл) в атмосфере сухого аргона при комнатной температуре (20–22 °С) при перемешивании загружали 0.025 г (0.1 ммоль) Cr_2TiCl_2 , 0.024 г (1 ммоль) Mg (порошок), ТГФ (7 мл), 0.148 г (1 ммоль) метиленадамантана и 0.44 мл (4 ммоль) $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$. Смесь перемешивали в течение 6 ч при ~ 55–60 °С, охлаждали до комнатной температуры. Добавляли 2 мл воды и

смесь перемешивали 3 ч. Органический слой отделяли, водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром (2 x 10 мл). Эфирные экстракты объединяли с органическим слоем, сушили над $MgSO_4$, концентрировали в вакууме. Продукт **23** очищали колоночной хроматографией (петролейный эфир) [144].

2-((Адамантан-2-илиден)метил)-2-метиладамантан (**23**)



Твердое вещество белого цвета, т.пл. 130 °С. $R_f = 0.48$ (SiO_2 , петролейный эфир). Выход: 92 % (0.14 г, 0.23 ммоль). Найдено (%): С, 89.30; Н, 10.71. $C_{22}H_{32}$. Вычислено (%): С, 89.12; Н, 10.88. ИК-спектр (ν , вазелин, cm^{-1}): 3352, 2665, 1653, 1350, 1309, 1209, 1155, 1109, 1097, 1082, 1060, 1020, 970, 952, 927, 883, 848, 800, 721, 592.

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 500.13 МГц), δ , м.д.: 1.22 (с, 3H, C(11)H₃), 1.52–1.61 (м, 4H, C(4,8,9,10)H^A), 1.67–1.90 (м, 16H, C(1,3)H, C(8)H^B, C(17)H^A, C(5,7)H, C(6,15,19,21,22)H₂), 1.90–1.98 (уш.с, 3H, C(16,18)H, C(17)H^B), 2.03–2.11 (м, 1H, C(10)H^B), 2.12–2.20 (м, 2H, C(4,9)H^B), 2.29 (уш.с, 1H, C(14)H), 2.99 (уш.с, 1H, C(20)H), 5.16 (с, 1H, C(12)H). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 125.76 МГц), δ , м.д.: 25.2 (C(11)), 27.6 (C(5)), 27.6 (C(7)), 28.3 (C(16,18)), 32.8 (C(10,22)), 33.2 (C(8)), 34.6 (C(9,21)), 37.30(C(20)), 37.5 (C(4,17)), 38.1 (C(1,3)), 38.9 (C(19)), 40.0 (C(2,6)), 40.2 (C(15)), 41.8 (C(14)), 128.1 (C(12)), 145.1 (C(13)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}(\%)$): 296 (43%) $[M]^+$, 281 (100%) $[M-CH_3]^+$. Спектральные данные ЯМР ^{13}C и масс-спектр соответствуют литературным значениям [144].

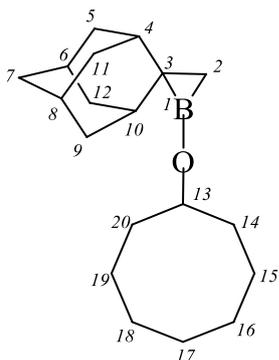
3.9 Синтез спиро[адамантан-2,2'-бориранов] (29a,b)

Дихлорбораны $RBCl_2 \cdot SMe_2$ (где R = циклооктил, или экзо-норборнил), синтезировали по реакции *цис*-циклооктена (или норборнена) с $HBCl_2 \cdot SMe_2$ в соответствии с ранее опубликованной методикой [18]. Использование дихлоридов в виде комплексов с SMe_2 обусловлено их устойчивостью по сравнению с $RBCl_2$.

В стеклянный реактор (50 мл) в атмосфере сухого аргона при температуре 20–22 °С при перемешивании загружали 1.21 г (11 ммоль) *цис*-циклооктена (или

1.03 г норборнена) и 1.27 мл $\text{HBCl}_2 \cdot \text{SMe}_2$ (11 ммоль) и смесь перемешивали 4 ч. Реакционную смесь охлаждали до 0 °С, добавляли 0.498 г (2 ммоль) Cr_2TiCl_2 , 0.243 г (10 ммоль) магний (порошок), 1.48 г метиленадамантана (10 ммоль) и 30 мл ТГФ. Смесь перемешивали 7 ч при 55–60 °С. Растворитель упаривали, остаток сублимировали при пониженном давлении в потоке кислорода воздуха [143].

(Циклооктилокси)спиро[адамантан-2,2'-бориран] (29а)

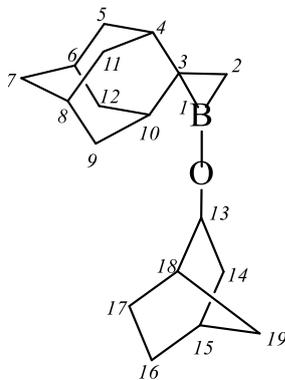


Твердое вещество бледно-желтого цвета, т. пл. 105 °С.

Выход: 70 % (2.0 г, 7.0 ммоль). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 2924, 2860, 2651, 1709, 1690, 1577, 1450, 1395, 1322, 1301, 1259, 1211, 1120, 1051, 992, 845, 825, 768, 731, 678, 647.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц), δ , м.д.: 1.29–1.40 (м, 4Н, $\text{C}(15,19)\text{H}_2$), 1.42–1.60 (м, 9Н, $\text{C}(16,17,18)\text{H}_2$, $\text{C}(5,11,12)\text{H}^A$), 1.62–1.75 (м, 6Н, $\text{C}(7,14,20)\text{H}_2$), 1.75–1.90 (м, 8Н, $\text{C}(4,6,8,10)\text{H}$, $\text{C}(5,12)\text{H}^B$, $\text{C}(9)\text{H}_2$), 2.16–2.29 (м, 1Н, $\text{C}(11)\text{H}^B$), 4.20–4.30 (м, 1Н, $\text{C}(13)\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 100.62 МГц), δ , м.д.: 22.8 ($\text{C}(17)$), 25.4 ($\text{C}(15,19)$), 27.4 ($\text{C}(16,18)$), 29.2 ($\text{C}(6)$), 29.2 ($\text{C}(8)$), 31.9 ($\text{C}(12)$), 32.3 ($\text{C}(5)$), 34.2 ($\text{C}(9)$), 36.6 ($\text{C}(11)$), 38.1 ($\text{C}(14)$), 38.2 ($\text{C}(20)$), 38.6 ($\text{C}(4)$), 39.5 ($\text{C}(10)$), 39.6 ($\text{C}(7)$), 72.2 ($\text{C}(13)$). Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , 128.33 МГц), δ , м.д.: 31.70 ($W_{1/2} = 640$ Гц). Сигналы атомов углерода и водорода в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H группы $\text{H}_2\text{C}(2)\text{--B--C}(3)$ не зафиксированы при комнатной температуре [100].

[(Бицикло[2.2.1]гептан-2-ил)окси]спиро[адамантан-2,2'-бориран] (29б)



Твердое вещество бледно-желтого цвета, т. пл. 110 °С.

Выход: 75 % (2.02 г, 7.5 ммоль). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 2931, 2863, 2851, 1700, 1689, 1575, 1561, 1453, 1370, 1312, 1300, 1255, 1203, 1125, 1060, 980, 866, 834, 730, 677.

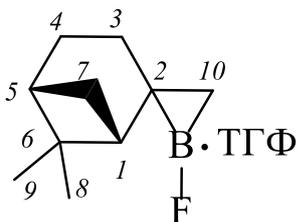
Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц), δ , м.д.: 1.00–1.09 (м, 2Н, $\text{C}(14,16)\text{H}^A$), 1.10–1.16 (м, 2Н, $\text{C}(17,19)\text{H}^A$), 1.28–1.39 (м, 1Н, $\text{C}(17)\text{H}^B$), 1.30–1.41 (м, 2Н, $\text{C}(14,16)\text{H}^B$), 1.41–1.72 (м, 7Н, $\text{C}(19)\text{H}^B$, $\text{C}(5,11,12)\text{H}^A$, $\text{C}(6,8,18)\text{H}$), 1.72–1.90 (м, 8Н, $\text{C}(5,12)\text{H}^B$, $\text{C}(4,10)\text{H}$, $\text{C}(7,9)\text{H}_2$), 2.16–

2.29 (м, 2 Н, C(15)H, C(11)H^B), 4.06 (м, 1Н, C(13)H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 100.62 МГц), δ, м.д.: 24.3 (C(17)), 28.1 (C(16)), 29.2 (C(6)), 29.3 (C(8)), 31.9 (C(12)), 32.3 (C(5)), 34.4 (C(9)), 35.6 (C(15)), 36.6 (C(11)), 38.1 (C(19)), 38.5 (C(14)), 38.6 (C(4)), 39.5 (C(10)), 39.5 (C(7)), 41.9 (C(18)), 75.0 (C(13)). Спектр ЯМР ¹¹B (CDCl₃, 128.33 МГц), δ, м.д.: 31.72 (*W*_{1/2} = 651 Гц). Сигналы атомов углерода и водорода в спектрах ЯМР ¹³C и ¹H группы H₂C(2)–B–C(3) не зафиксированы при комнатной температуре [100].

3.10 Синтез 1-фторзамещенных спироборакарбоциклов (30, 34, 36) на основе терпенов

В стеклянный реактор (20 мл) в атмосфере сухого аргона при 0 °С при перемешивании загружали 0.10 г (0.4 ммоль) Sr₂TiCl₂, 0.05 г (2 ммоль) магния (порошок), 10 мл ТГФ, 0.27 г (2 ммоль) β-пинена (или 0.27 г камфена, или 0.30 г 2-метилентанана) и 1.12 г (8 ммоль) VF₃·ТГФ. Смесь перемешивали 4–6 ч при 25–30 °С, охлаждали до комнатной температуры и центрифугировали. Растворитель упаривали, продукт реакции анализировали методом ЯМР спектроскопии в атмосфере аргона [145].

1'-Фтор-6,6-диметилспиро[бицикло[3.1.1]гептан-2,2'-бориран] (30)

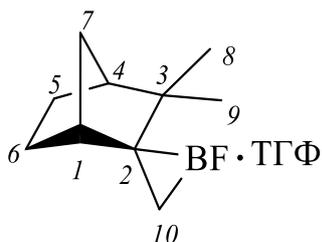


Нестабильное соединение охарактеризовано методом ЯМР в растворе без выделения в индивидуальном виде. Выход 71 % соответствует выходу продукта трансформации (*цис*-32), который выделен методом колоночной хроматографии. Конверсия β-пинена до 86% (по данным спектроскопии ЯМР ¹H).

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 400.13 МГц), δ, м.д.: 0.91–0.96 (м, 1Н, C(7)H^A), 1.00 (уш.с, 3 Н, C(8)H₃), 1.21 (уш.с, 3 Н, C(9)H₃), 1.42–1.50 (м, 1Н, C(3)H^A); 1.65–1.87 (м, 6Н, C(4)H₂, ТГФ), 1.88–1.97 (м, 2Н, C(5)H, C(3)H^B), 2.00–2.05 (м, 1Н, C(1)H), 2.35–2.41 (м, 1Н, C(7)H^B), 3.75–4.00 (уш. с, 4Н, ТГФ). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 100.62 МГц), δ, м.д.: 18.5 (C(3)), 23.1 (C(8)), 25.2 (уш., (C(4), ТГФ), 28.1 (C(9)), 33.0

(C(7)), 40.5 (химический сдвиг атома C(6) определен с помощью эксперимента $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ НМВС), 41.3 (C(5)), 42.7 (C(1)), 68.0 (уш., ТГФ). Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , 128.33 МГц), δ , м.д.: -0.97 . Спектр ^{19}F (CDCl_3 , 376.37 МГц), δ , м.д.: -151.09 . Сигналы атомов углерода и водорода в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H группы $\text{H}_2\text{C}(10)-\text{B}-\text{C}(2)$ не зафиксированы при комнатной температуре [100].

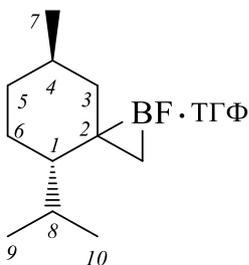
1'-Фтор-3,3-диметилспиро[бицикло[2.2.1]гептан-2,2'-бориран] (34).



Нестабильное соединение охарактеризовано методом ЯМР в растворе без выделения в индивидуальном виде. Выход 45 % соответствует выходу продукта трансформации (*эндо*-35), который выделен методом колоночной хроматографии. Конверсия (*-*)-камфена 46 % (по данным спектроскопии ЯМР ^1H).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц), δ , м.д.: 0.84 (уш.с, 3H, C(8)H₃), 1.08 (уш.с, 3H, C(9)H₃), 1.10–1.18 (м, 1H, C(6)H^A), 1.18–1.24 (м, 1H, C(7)H^A), 1.59–1.73 (м, 4H, (C(5)H₂, C(6)H^B, C(7)H^B), 1.84–1.91 (м, 5H, C(4)H, ТГФ), 3.75–4.00 (уш. с, 4H, ТГФ). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 100.62 МГц), δ , м.д.: 20.1 (C(9)), 20.7 (C(8)), 24.7 (C(5)), 25.2 (уш., ТГФ), 28.7 (C(6)), 37.3 (C(7)), 47.3 (C(3)), 48.1 (C(4)), 68.0 (уш., ТГФ). Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , 128.33 МГц), δ , м.д.: -1.00 . Спектр ^{19}F (CDCl_3 , 376.37 МГц), δ , м.д.: -151.80 . Сигналы атомов углерода и водорода в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H группы $\text{H}_2\text{C}(10) - \text{B} - \text{C}(2)\text{C}(1)\text{H}$ не зафиксированы при комнатной температуре [100].

1'-Фтор-4-изопропил-7-метил-1-бораспиро[2.5]октан (36).



Нестабильное соединение охарактеризовано методом ЯМР в растворе без выделения в индивидуальном виде. Конверсия 2-метилентанана 85 % (по данным спектроскопии ЯМР ^1H).

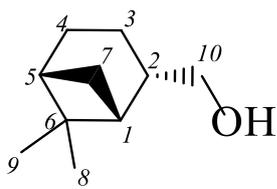
Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц), δ , м.д.: 0.82–0.91 (м, 1H, C(5)H^A), 0.84 (д, 3H, C(7)H₃, $J = 6.0$ Гц), 0.86 (д, 3H, C(9)H₃, $J = 6.4$ Гц), 0.91 (д, 3H, C(10)H₃, $J = 6.3$ Гц), 0.95–1.00 (м, 1H, C(1)H), 1.04–1.09 (м, 1H, C(3)H^A); 1.44–1.52 (м, 1H, C(3)H^B), 1.69–1.70 (м, 2H, C(5)H^B, C(6)H^A), 1.84–1.95

(м, 6H, C(8)H, C(6)H^B, ТГФ), 2.45–2.51 (м, 1H, C(4)H), 3.74–4.12 (уш. с, 4H, ТГФ). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 100.62 МГц), δ, м.д.: 20.4 (C(9)), 21.3 (C(10)), 22.4 (C(7)), 25.1 (C(6)), 25.3 (уш., ТГФ), 29.5 (C(8)), 31.8 (C(4)), 35.3 (C(5)), 40.0 (C(3)), 47.1 (C(1)), 67.9 (уш., ТГФ). Спектр ЯМР ¹¹B (CDCl₃, 128.33 МГц), δ, м.д.: –0.94. Спектр ¹⁹F (CDCl₃, 376.37 МГц), δ, м.д.: –151.54. Сигналы атомов углерода и водорода в спектрах ЯМР ¹³C и ¹H группы H₂C(10)–B–C(2) не зафиксированы при комнатной температуре [100].

3.11 Синтез 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептан-2-ил)метанола (*цис*-миртаноло) (*цис*-32)

К раствору бораспирана **30**, полученного из 2 ммоль (0.27 г) β-пинена как описано выше, добавляли воду (2 мл) в атмосфере кислорода и смесь перемешивали 1 ч при комнатной температуре. Органический слой отделяли, водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром (2×10 мл). Объединенные органические слои сконцентрировали в вакууме, остаток перегоняли при пониженном давлении [145].

6,6-Диметилбицикло[3.1.1]гептан-2-ил)метанол (*цис*-миртанол) (*цис*-32)

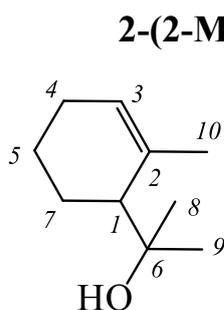


Бесцветная маслянистая жидкость, т.кип. 85 °С (4 мм рт. ст.), $[\alpha]_D^{21} -8.6$ (с 0.081, CHCl₃). Выход: 71 % (0.22 г, 1.74 ммоль). Найдено (%): С, 77.13; Н, 11.20. С₁₀Н₁₈О. Вычислено (%): С, 77.86; Н, 11.76.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 400.13 МГц), δ, м.д.: 0.96 (д, 1H, C(7)H^A, $J = 9.5$ Гц), 0.99 (с, 3H, C(8)H₃), 1.21 (с, 3H, C(9)H₃), 1.42–1.52 (м, 1H, C(3)H^A), 1.87–2.01 (м, 4H, C(5)H, C(4)H₂, C(3)H^B), 2.02–2.07 (м, 1H, C(1)H), 2.22–2.29 (м, 1H, C(2)H), 2.36–2.42 (м, 1H, C(7)H^B), 3.55–3.63 (м, 2H, C(10)H₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 100.62 МГц), δ, м.д.: 18.8 (C(3)), 23.3 (C(8)), 25.9 (C(4)), 27.9 (C(9)), 33.1 (C(7)), 38.7 (C(6)), 41.5 (C(5)), 42.9 (C(1)), 44.5 (C(2)), 67.8 (C(10)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн}(%)): 154 (2) [M]⁺, 136 (12), 123 (67), 108 (9), 93 (50), 81 (62), 69 (91), 55 (43), 41 (100). Спектральные данные и конфигурация *цис*-

миртанолол **32** соответствуют литературным данным [146].

При повышении температуры реакции β -пинена с $\text{VF}_3 \cdot \text{TGF}$ до ~ 50 °C после гидролиза образуется смесь *цис*-миртанолола (*цис*-**32**) и диастереомерно чистого *о*-мент-6-ен-8-ола (**33**) (*цис*-**32** : **33** = 2 : 1). Спирты *цис*-**32** и **33** очищали перегонкой при пониженном давлении или колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – петролейный эфир–этилацетат, 30:1).



2-(2-Метилциклогекс-2-ен-1-ил)пропан-2-ол (*о*-мент-6-ен-8-ол) (33**)**

Бесцветная жидкость, т.кип. 70 °C (1 мм рт. ст.), $[\alpha]_D^{21}$

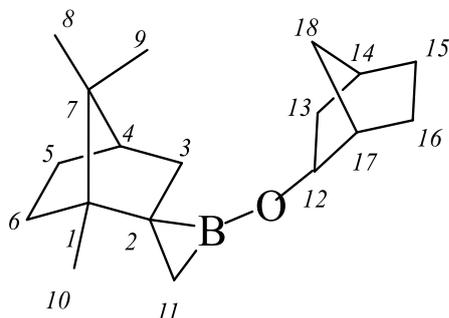
–78.1 (с 0.44, CHCl_3). Выход: 25 % (0.08 г, 0.5 ммоль). Найдено (%): С, 77.40; Н, 11.17. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$. Вычислено (%): С, 77.86; Н, 11.76.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц), δ , м.д.: 1.19 (с, 3Н, $\text{C}(8)\text{H}_3$), 1.21 (с, 3Н, $\text{C}(9)\text{H}_3$), 1.24–1.32 (м, 1Н, $\text{C}(7)\text{H}^A$), 1.43–1.56 (м, 1Н, $\text{C}(1)\text{H}$), 1.67 (с, 3Н, $\text{C}(10)\text{H}_3$), 1.77–1.85 (м, 1Н, $\text{C}(5)\text{H}^A$), 1.86–1.94 (м, 1Н, $\text{C}(7)\text{H}^B$), 1.97–2.11 (м, 3Н, $\text{C}(4)\text{H}_2$, $\text{C}(5)\text{H}^B$), 5.38–5.43 (м, 1Н, $\text{C}(3)\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 100.62 МГц), δ , м.д.: 23.3 ($\text{C}(10)$), 23.9 ($\text{C}(7)$), 26.2 ($\text{C}(8)$), 26.9 ($\text{C}(5)$), 27.4 ($\text{C}(9)$), 31.0 ($\text{C}(4)$), 44.9 ($\text{C}(1)$), 72.7 ($\text{C}(6)$), 120.5 ($\text{C}(3)$), 134.0 ($\text{C}(2)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 136 (7) $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 121 (7), 93 (16), 79 (24), 67 (43), 59 (100), 43 (74).

3.12 Синтез 1-(бицикло[2.2.1]гепт-2-илокси)-1,7,7-триметилспиро[бицикло[2.2.1]гептан-2,2'-борирана] (38**)**

Экзо-норборнилдихлорборан в виде комплексов с SMe_2 синтезировали по методу [18]: в стеклянный реактор (50 мл) в атмосфере сухого аргона при температуре 20–22 °C при перемешивании загружали 1.03 г (11 ммоль) норборнена и 1.27 мл (11 ммоль) $\text{NBCl}_2 \cdot \text{SMe}_2$, смесь перемешивали 4 ч. Реакционную смесь охлаждали до 0 °C, добавляли 0.498 г (2 ммоль) Cr_2TiCl_2 , 0.243 г (10 ммоль) магния (порошок), 1.5 г (10 ммоль) 2-метиленборнана и 30 мл ТГФ. Смесь перемешивали 7 ч при 55–60 °C. Растворитель упаривали, остаток сублимировали при пониженном давлении.

**1-(Бицикло[2.2.1]гепт-2-илокси)-1,7,7-
триметилспиро[бицикло[2.2.1]гептан-2,2'-бориран] (38)**



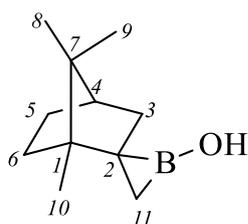
Твердое вещество белого цвета, разрушается при контакте с воздухом. Выход: 75 % (2.02 г, 7.5 ммоль).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц), δ , м.д.: 0.85 (с, 3H, C(8)H₃), 0.86 (с, 3H, C(9)H₃), 0.90 (с, 3H, C(10)H₃), 1.00–1.06 (м, 3H, C(16)H₂, C(15)H^A), 1.11–1.15 (м, 1H, C(18)H^A), 1.19–1.22 (м, 2H, C(13)H₂), 1.29–1.34 (м, 1H, C(17)H), 1.40–1.45 (м, 1H, C(15)H^B), 1.53–1.62 (м, 3H, C(6)H₂, C(18)H^B), 1.74–1.77 (м, 2H, C(5)H₂), 2.14–2.20 (м, 1H, C(4)H), 2.26–2.30 (м, 1H, C(14)H), 3.77–3.80 (м, 1H, C(12)H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 100.62 МГц), δ , м.д.: 12.86 (C(10)), 20.53 (C(8,9)), 24.39 (C(16)), 27.32 (C(5)), 28.08 (C(15)), 34.18 (C(18)), 34.39 (C(6)), 35.41 (C(14)), 39.72 (C(13)), 42.39 (C(17)), 44.35 (C(4)), 45.03 (C(7)), 74.9 (C(12)). Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , 128.33 МГц), δ , м.д.: 32.3. Сигналы атомов углерода и водорода в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H группы H₂C(11)–B–C(2)C(1)C(3)H₂ не зафиксированы при комнатной температуре [100].

**3.13 Синтез 1,7,7-триметилспиро[бицикло[2.2.1]гептан-2,2'-бориран]-1'-ола
(39)**

К полученному из 10 ммоль 2-метиленборнана по вышеуказанной методике спироборирану **38** (без предварительного выделения) добавляли 2 мл воды и перемешивали 3 ч. После отделения органического слоя водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром (2 x 10 мл). Эфирные экстракты объединяли с органическим слоем, сушили над MgSO₄ и спиробориранол **39** выделяли методом перегонки при пониженном давлении.

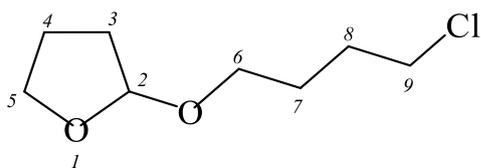
1,7,7-Триметилспиро[бицикло[2.2.1]гептан-2,2'-бориран]-1'-ол (39)



Бесцветная жидкость, т.кип. 80 °С (3 мм рт. ст.), $[\alpha]_D^{21} = -5.8$ (CHCl_3 , $c=0.842$). Выход: 11 % (0.20 г, 1.1 ммоль).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц), δ , м.д.: 0.84 (с, 3Н, $\text{C}(8)\text{H}_3$), 0.87 (с, 3Н, $\text{C}(9)\text{H}_3$), 0.88 (с, 3Н, $\text{C}(10)\text{H}_3$), 1.11–1.22 (м, 2Н, $\text{C}(6)\text{H}^A$, $\text{C}(5)\text{H}^A$), 1.48–1.58 (м, 3Н, $\text{C}(6)\text{H}^B$, $\text{C}(3)\text{H}_2$), 1.68–1.75 (м, 2Н, $\text{C}(5)\text{H}^B$, $\text{C}(4)\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 100.62 МГц), δ , м.д.: 12.84 ($\text{C}(10)$), 20.53 ($\text{C}(8,9)$), 27.32 ($\text{C}(5)$), 34.23 ($\text{C}(3)$), 39.70 ($\text{C}(6)$), 45.00 ($\text{C}(4)$), 47.22 ($\text{C}(7)$). Спектр ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , 128.33 МГц), δ , м.д.: 19.4 ($W_{1/2} = 220$ Гц). Сигналы атомов углерода и водорода в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H группы $\text{C}(11)\text{H}_2\text{-B-C}(2)\text{C}(1)$ не зафиксированы при комнатной температуре [100].

2-(4-Хлорбутокс)тетрагидрофуран (40)



Бесцветная жидкость, т.кип. 110 °С (5 мм рт. ст.). Выход: 13–50 % (0.25–1.0 г, 1.4–5.5 ммоль).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц), δ , м.д.: 1.67–1.76 (м, 2Н, $\text{C}(7)\text{H}_2$), 1.78–1.94 (м, 5Н, $\text{C}(4)\text{H}^A$, $\text{C}(3)\text{H}_2$, $\text{C}(8)\text{H}_2$), 1.94–2.02 (м, 1Н, $\text{C}(4)\text{H}^B$), 3.36–3.45 (м, 1Н, $\text{C}(5)\text{H}^A$), 3.57 (т, 2Н, $\text{C}(9)\text{H}_2$, $J = 6.8$ Гц), 3.63–3.72 (м, 1Н, $\text{C}(5)\text{H}^B$), 3.82–3.92 (м, 2Н, $\text{C}(6)\text{H}_2$), 5.01 (д, 1Н, $\text{C}(2)\text{H}$, $J = 4.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 100.62 МГц), δ , м.д.: 23.50 ($\text{C}(4)$), 27.11 ($\text{C}(7)$), 29.59 ($\text{C}(8)$), 32.32 ($\text{C}(3)$), 44.86 ($\text{C}(9)$), 66.19 ($\text{C}(5)$), 66.85 ($\text{C}(6)$), 103.79 ($\text{C}(2)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 177 (0.6%) $[\text{M-H}]^+$, 148 (0.3%) $[\text{M-CH}_2\text{O}]^+$, 143 (0.7%) $[\text{M-Cl}]^+$, 101 (8%) $[\text{M-C}_3\text{H}_6\text{Cl}]^+$, 91 (35%) $[\text{M-C}_4\text{H}_7\text{O}_2]^+$, 87 (2.5%) $[\text{M-C}_4\text{H}_8\text{Cl}]^+$, 71 (100%) $[\text{M-O}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}]^+$, 55 (32%) $[\text{C}_4\text{H}_7]^+$, 43 (40%) $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнена программа фундаментальных исследований, направленных на синтез труднодоступных спироборакарбоциклов с использованием реакции каталитического циклоборирования метилиденциклоалканов (моно-, би- и трициклических, а также терпенов и их метиленовых производных) с помощью тригалогенидов бора и дигалогенборанов под действием двухкомпонентной каталитической системы $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$. Установлено, что на выход и селективность образования целевых бораспиранов оказывают влияние температура реакции и природа заместителей при атоме бора в борлирующих реагентах. Использование экзо-норборнилдихлорборана позволяет осуществлять синтез целевых спиросоединений в виде термически стабильных кислородсодержащих 1-(бицикло[2.2.1]гепт-2-илокси)-замещенных бораспиранов.

Раскрыты новые возможности использования ранее разработанной Ti-катализируемой реакции циклоборирования непредельных соединений для синтеза труднодоступных бораспирокарбоциклов, исходя из метилиденциклоалканов, галогенидов бора и катализатора Cr_2TiCl_2 , что расширило границы приложения данной реакции. Простота осуществления реакций с использованием доступных реагентов и исходных соединений делает метод получения бораспирокарбоциклов перспективным для применения в лабораторной практике. Полученный в диссертационной работе ряд спироборакарбоциклов представляет практический интерес в качестве полупродуктов в синтезе потенциальных биологически активных соединений.

ВЫВОДЫ

1. Впервые разработан способ получения 1-фенил-1-бораспироалканов реакцией циклоборирования метилиденциклоалканов с помощью PhBCl_2 , катализируемой $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$, при соотношении реагирующих веществ метилиденциклоалкан : PhBCl_2 : Cr_2TiCl_2 : $\text{Mg} = 1 : 1.1 : 0.2 : 1$ в ТГФ в течение 6 часов и температуре 20–22 °С.

2. Разработан способ синтеза ранее неописанных 1-фторзамещенных бораспиронов в виде комплексов с молекулой ТГФ реакцией циклоборирования метилиденциклоалканов реагентом $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ в присутствии $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$. Установлено, что в разработанных условиях (метилиденциклоалкан : $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$: Cr_2TiCl_2 : $\text{Mg} = 1 : 4 : 0.2 : 1$, ТГФ, 6 ч, 50 °С) наряду с целевыми бораспирами образуются продукты изомеризации двойной связи исходных метилиденциклоалканов – 1-метилциклоалк-1-ены (в случае 1-метилциклододец-1-ена и 1-метилциклоокт-1-ена в виде Z/E изомеров).

3. Разработаны способы получения новых борсодержащих производных адамантана – спиро[адамантан-2,2'-бориранов] по реакции циклоборирования метиленадамантана с помощью дихлорборанов RBCl_2 ($\text{R} =$ циклооктил, экзонорборнил), а также трифторида бора. Установлено, что в отличие от 1-фторспиро[адамантан-2,2'-борирана], идентифицированного в растворе в виде комплекса с ТГФ, 1-оксицикло(бицикло)алкилзамещенные спиро[адамантан-2,2'-борираны] существуют в виде стабильных при комнатной температуре индивидуальных соединений.

4. Установлено, что синтез новых 1-фторзамещенных борсодержащих спиротерпеноидов на основе β -пинена, (-)-камфена или метиленментана необходимо осуществлять при соотношении реагирующих веществ олефин : $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$: Cr_2TiCl_2 : $\text{Mg} = 1 : 4 : 0.2 : 1$ в ТГФ в течение 6 ч при 25–30 °С.

5. Разработан способ синтеза стабильного кислородсодержащего 1-(бицикло[2.2.1]гепт-2-илокси)-замещенного бораспирана на основе 2-метиленборнана и экзонорборнилдихлорборана (олефин : $[\text{B}]$: $[\text{Ti}]$: $\text{Mg} = 1 : 1.1 :$

0.2 : 1, в ТГФ, 7 ч, 60 °С). Установлено, что 1-(бицикло[2.2.1]гепт-2-илокси)-замещенный бораспиран после гидролиза трансформируется в соответствующий спиробориранол с сохранением трехчленного циклического фрагмента.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

асас — ацетилацетонат

Ad — 1-адамантил

ВІР — бис(имино)пиридин

Vn — бензил

Vpin — пинакол

(Vpin)₂ — бис(пинакол)дидборан

BSA — бис(триметилсилил)ацетамид

Bu — бутил

bMeri — 1,3-бис(6'-метил-2'-пиридилимино)изоиндолат

Cbz — карбазол

Cr — η^5 -C₅H₅ (циклопентадиенил)

Cr* — η^5 -C₅Me₅ (пентаметилциклопентадиенил)

Cy — циклогексил

COSY — гомоядерная корреляционная спектроскопия ЯМР (correlated spectroscopy)

DEPT135 — 1D эксперимент ЯМР ¹³C для CH/CH₂/CH₃, исключая Cq

DFT — теория функционала плотности

DIPP — диизопропилфенил

DOSY — диффузионная спектроскопия ЯМР

DTBM-Segphos — лиганд DTBM-Segphos (5,5'-bis[di-t-Bu(Me)P]-4,4'-bi-1,3-бензодиоксол)

Dur — 2,3,5,6-тетраметилфенил

Et — этил (C₂H₅)

HBcat — катехолборан

HBcat' — 4-трет-бутилкатехолборан

HBOr — бензо-1,3,2-диазaborолан

HBpin — пинаколборан

Hex — гексил

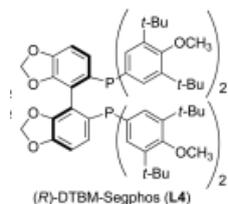
HMBC — гетероядерная корреляционная спектроскопия ЯМР 2–3 химические связи

HSQC — гетероядерная корреляционная спектроскопия ЯМР через 1 химическую связь

IMes — 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазол-2-илиден

IPO — иминопиридин-оксазолиновый лиганд

IPr — 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илиден



i-PrPDI — 2,6-(2,6-iPr₂-C₆H₃-N=CMe)₂C₅H₃N

LDA — лития диизопропиламид

Me — метил (CH₃)

Mes — мезитил (2,4,6-триметилфенил)

MesPDI — 2,6-(2,4,6-Me₃-C₆H₂-N=CMe)₂C₅H₃N

MOF — металл-органические каркасные структуры

Napht — нафтил

NBS — N-бромсукцинимид

NHC — N-гетероциклический карбен

NMP — N-метил-2-пирролидон

Oct — октил

Pent — пентил

Ph — фенил

Piv (Pv) — пивалат

Pr — пропил

Pu — пиридин

rac-Binar — (±)-2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафталин

rt — комнатная температура

RuPhos — 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диизопропокси-1,1'-бифенил

TBS — трет-бутилдиметилсилил

TBDBS (TBDPS) — трет-бутилдифенилсилил

tBu-JohnPhos — (2-бифенил)ди-трет-бутилфосфин

TMS — триметилсилил

Tol — толил

Ts — тозил ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$)

ВЭЖХ-МС — высокоэффективная жидкостная хроматография с тандемной МС

ГХ-МС — газовая хромато-масс-спектрометрия

Гц — герц (единица константы J-связи)

ДМА — N,N-диметилацетамид

ДМЕ — диметиловый эфир

ДМФА — N,N-диметилформаид

ИК-спектроскопия — инфракрасная спектроскопия

ППЭ — поверхность потенциальной энергии

ТГФ — тетрагидрофуран

УФ — ультрафиолетовый

ЯМР — ядерный магнитный резонанс

ЭУ — ионизация электронным ударом

м.д. — миллионная доля (ppm)

с — синглет

д — дублет

дд — дублет дублетов

м — мультиплет

т — триплет

уш. — уширенный сигнал

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Undheim K. Preparation and structure classification of heteraspiro[m.n]alkanes / K. Undheim // *Synthesis*. – 2014. – Vol. 46. – No. 15. – P. 1957–2006. – DOI: 10.1055/s-0033-1338640.
2. Zheng Y., Tice C. M., Singh S. B. The use of spirocyclic scaffolds in drug discovery / Y. Zheng [et al.] // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2014. – Vol. 24. – No. 16. – P. 3673–3682. – DOI: 10.1016/j.bmcl.2014.06.081.
3. Saragi T. P. I., Spehr T., Siebert A., Fuhrmann-Lieker T., Salbeck J. Spiro compounds for organic optoelectronics / T. P. I. Saragi [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2007. – Vol. 107. – No. 4. – P. 1011–1065. – DOI: 10.1021/cr0501341.
4. Leonori D., Aggarwal V. K. Stereospecific couplings of secondary and tertiary boronic esters / D. Leonori, V. K. Aggarwal // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – Vol. 54. – No. 4. – P. 1082–1096. – DOI: 10.1002/anie.201407701.
5. Suzuki A. Cross-coupling reactions of organoboranes: an easy way to construct C–C bonds (Nobel Lecture) / A. Suzuki // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – Vol. 50. – No. 30. – P. 6722–6737. – DOI: 10.1002/anie.201101379.
6. Hall D. G., ed. Boronic acids – Preparation and applications in organic synthesis, medicine and materials. – Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
7. Silva M. P., Saraiva L., Pinto M., Sousa M. E. Boronic acids and their derivatives in medicinal chemistry: synthesis and biological applications / M. P. Silva [et al.] // *Molecules*. – 2020. – Vol. 25. – Article 4323. – DOI: 10.3390/molecules25184323.
8. Ban H. S., Nakamura H. Boron-based drug design / H. S. Ban, H. Nakamura // *The Chemical Record*. – 2015. – Vol. 15. – P. 616–635. – DOI: 10.1002/tcr.201402100.
9. Mandal S., Verma P. K., Geetharani K. Lewis acid catalysis: regioselective hydroboration of alkynes and alkenes promoted by scandium triflate / S. Mandal [et al.] // *Chemical Communications*. – 2018. – Vol. 54. – No. 97. – P. 13690–13693. – DOI: 10.1039/c8cc08361d.

10. Isagawa K., Sano H., Hattori M., Otsuji Y. Catalytic hydroboration of olefins by use of a titanium complex as catalyst / K. Isagawa [et al.] // *Chemistry Letters*. – 1979. – Vol. 8. – No. 9. – P. 1069–1072. – DOI: 10.1246/cl.1979.1069.
11. Lee H. S., Isagawa K., Toyoda H., Otsuji Y. Regio- and stereo-selectivities in the titanium-complex-catalyzed hydroboration of carbon–carbon double bonds in various unsaturated compounds / H. S. Lee [et al.] // *Chemistry Letters*. – 1984. – Vol. 13. – No. 5. – P. 673–676. – DOI: 10.1246/cl.1984.673.
12. Lee H. S., Isagawa K., Otsuji Y. Hydroboration of alkenes and alkynes with sodium borohydride catalyzed by a titanium complex / H. S. Lee [et al.] // *Chemistry Letters*. – 1984. – Vol. 13. – No. 3. – P. 363–366. – DOI: 10.1246/cl.1984.363.
13. Burgess K., van der Donk W. A. Titanium-mediated additions of borohydride to alkenes / K. Burgess, W. A. van der Donk // *Journal of the American Chemical Society*. – 1994. – Vol. 116. – No. 15. – P. 6561–6569. – DOI: 10.1021/ja00094a010.
14. Burgess K., van der Donk W. A. On titanium-promoted hydroborations of alkenes by borohydride and by catecholborane / K. Burgess, W. A. van der Donk // *Organometallics*. – 1994. – Vol. 13. – No. 9. – P. 3616–3620. – DOI: 10.1021/om00021a038.
15. He X., Hartwig J. F. True metal-catalyzed hydroboration with titanium / X. He, J. F. Hartwig // *Journal of the American Chemical Society*. – 1996. – Vol. 118. – No. 7. – P. 1696–1702. – DOI: 10.1021/ja9516773.
16. Hartwig J. F., Muhoro C. N. Mechanistic studies of titanocene-catalyzed alkene and alkyne hydroboration: borane complexes as catalytic intermediates / J. F. Hartwig, C. N. Muhoro // *Organometallics*. – 2000. – Vol. 19. – No. 1. – P. 30–38. – DOI: 10.1021/om990507m.
17. Khusainova L. I., Khafizova L. O., Tyumkina T. V., Ryazanov K. S., Popodko N. R., Dzhemilev U. M. An original one-pot approach to boronic esters using the titanium-catalyzed reaction of cyclic olefins with alkyldichloroboranes / L. I. Khusainova [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2018. – Vol. 872. – P. 8–11. – DOI: 10.1016/j.jorganchem.2018.07.019.

18. Khusainova L. I., Khafizova L. O., Tyumkina T. V., Ryazanov K. S., Popodko N. R., Dzhemilev U. M. New boron reagents for cycloboration of α -olefins into boriranes under Cp_2TiCl_2 catalysis / L. I. Khusainova [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2018. – Vol. 873. – P. 73–77. – DOI: 10.1016/j.jorganchem.2018.08.005.
19. Zhang G., Zeng H., Wu J., Yin Z., Zheng S., Fettinger J. C. Highly selective hydroboration of alkenes, ketones and aldehydes catalyzed by a well-defined manganese complex / G. Zhang [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – Vol. 55. – No. 46. – P. 14581–14584. – DOI: 10.1002/ange.201607579.
20. Carney J. R., Dillon B. R., Campbell L., Thomas S. P. Manganese-catalyzed hydrofunctionalization of alkenes / J. R. Carney [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2018. – Vol. 57. – No. 33. – P. 10620–10624. – DOI: 10.1002/anie.201805483.
21. Cruz T. C., Pereira L. C. J., Waerenborgh J. C., Veiros L. F., Gomes P. T. Hydroboration of terminal olefins with pinacolborane catalyzed by new 2-iminopyrrolyl iron(II) complexes / T. C. Cruz [et al.] // *Catalysis Science & Technology*. – 2019. – Vol. 9. – No. 13. – P. 3347–3360. – DOI: 10.1039/c8cy02319k.
22. Shi J., Quintero-Duque S., Roisnel T., Dorcet V., Grellier M., Sabo-Etienne S., Darcel C., Sortais J.-B. Direct synthesis of dicarbonyl PCP-iron hydride complexes and catalytic dehydrogenative borylation of styrene / J. Shi [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2016. – Vol. 45. – No. 27. – P. 11101–11108. – DOI: 10.1039/C6DT01149G.
23. Wang C., Wu C., Ge S. Iron-catalyzed E-selective dehydrogenative borylation of vinylarenes with pinacolborane / C. Wang [et al.] // *ACS Catalysis*. – 2016. – Vol. 6. – No. 11. – P. 7585–7589. – DOI: 10.1021/acscatal.6b02654.
24. Tseng K.-N. T., Kampf J. W., Szymczak N. K. Regulation of iron-catalyzed olefin hydroboration by ligand modifications at a remote site / K.-N. T. Tseng [et al.] // *ACS Catalysis*. – 2015. – Vol. 5. – No. 1. – P. 411–415. – DOI: 10.1021/cs501820w.
25. Chen X., Cheng Z., Lu Z. Iron-catalyzed, Markovnikov-selective hydroboration of styrenes / X. Chen [et al.] // *Organic Letters*. – 2017. – Vol. 19. – No. 5. – P. 969–971. – DOI: 10.1021/acs.orglett.7b00227.

26. Su W., Qiao R.-X., Jiang Y.-Y., Zhen X.-L., Tian X., Han J.-R., Fan S.-M., Cheng Q., Liu S. Ligand-free iron-catalyzed regioselectivity-controlled hydroboration of aliphatic terminal alkenes / W. Su [et al.] // *ACS Catalysis*. – 2020. – Vol. 10. – No. 20. – P. 11963–11970. – DOI: 10.1021/acscatal.0c02731.
27. Espinal-Viguri M., Woof C. R., Webster R. L. Iron-catalyzed hydroboration: unlocking reactivity through ligand modulation / M. Espinal-Viguri [et al.] // *Chemistry – A European Journal*. – 2016. – Vol. 22. – No. 33. – P. 11605–11608. – DOI: 10.1002/chem.201602818.
28. MacNair A. J., Millet C. R. P., Nichol G. S., Ironmonger A., Thomas S. P. Markovnikov-selective, activator-free iron-catalyzed vinylarene hydroboration / A. J. MacNair [et al.] // *ACS Catalysis*. – 2016. – Vol. 6. – No. 10. – P. 7217–7221. – DOI: 10.1021/acscatal.6b02281.
29. Chen J., Xi T., Lu Z. Iminopyridine oxazoline iron catalyst for asymmetric hydroboration of 1,1-disubstituted aryl alkenes / J. Chen [et al.] // *Organic Letters*. – 2014. – Vol. 16. – No. 24. – P. 6452–6455. – DOI: 10.1021/ol503282r.
30. Obligacion J. V., Chirik P. J. Highly selective bis(imino)pyridine iron-catalyzed alkene hydroboration / J. V. Obligacion, P. J. Chirik // *Organic Letters*. – 2013. – Vol. 15. – No. 11. – P. 2680–2683. – DOI: 10.1021/ol400990u.
31. Zheng J., Sortais J.-B., Darcel C. [(NHC)Fe(CO)₄] efficient pre-catalyst for selective hydroboration of alkenes / J. Zheng [et al.] // *ChemCatChem*. – 2014. – Vol. 6. – No. 3. – P. 763–766. – DOI: 10.1002/cctc.201301062.
32. Tamang S. R., Bedi D., Shafiei-Haghighi S., Smith C. R., Crawford C., Findlater M. Cobalt-catalyzed hydroboration of alkenes, aldehydes, and ketones / S. R. Tamang [et al.] // *Organic Letters*. – 2018. – Vol. 20. – No. 21. – P. 6695–6700. – DOI: 10.1021/acs.orglett.8b02775.
33. Scheuermann M. L., Johnson E. J., Chirik P. J. Alkene isomerization–hydroboration promoted by phosphine-ligated cobalt catalysts / M. L. Scheuermann [et al.] // *Organic Letters*. – 2015. – Vol. 17. – No. 11. – P. 2716–2719. – DOI: 10.1021/acs.orglett.5b01135.

34. Cruz T. F. C., Lopes P. S., Pereira L. C. J., Veiros L. F., Gomes P. T. Hydroboration of terminal olefins with pinacolborane catalyzed by new mono(2-iminopyrrolyl) cobalt(II) complexes / T. F. C. Cruz [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2018. – Vol. 57. – No. 14. – P. 8146–8159. – DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00568.
35. Obligacion J. V., Chirik P. J. Bis(imino)pyridine cobalt-catalyzed alkene isomerization–hydroboration: a strategy for remote hydrofunctionalization with terminal selectivity / J. V. Obligacion, P. J. Chirik // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – Vol. 135. – No. 51. – P. 19107–19110. – DOI: 10.1021/ja4108148.
36. Leonard N. G., Palmer W. N., Friedfeld M. R., Bezdek M. J., Chirik P. J. Remote, diastereoselective cobalt-catalyzed alkene isomerization–hydroboration: access to stereodefined 1,3-difunctionalized indanes / N. G. Leonard [et al.] // *ACS Catalysis*. – 2019. – Vol. 9. – No. 10. – P. 9034–9044. – DOI: 10.1021/acscatal.9b03444.
37. Ogawa T., Ruddy A. J., Sydora O. L., Stradiotto M., Turculet L. Cobalt- and iron-catalyzed isomerization–hydroboration of branched alkenes: terminal hydroboration with pinacolborane and 1,3,2-diazaborolanes / T. Ogawa [et al.] // *Organometallics*. – 2017. – Vol. 36. – No. 2. – P. 417–423. – DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00823.
38. Ruddy A. J., Sydora O. L., Small B. L., Stradiotto M., Turculet L. (N-phosphinoamidinate) cobalt-catalyzed hydroboration: alkene isomerization affords terminal selectivity / A. J. Ruddy [et al.] // *Chemistry – A European Journal*. – 2014. – Vol. 20. – No. 43. – P. 13918–13922. – DOI: 10.1002/chem.201403945.
39. Zhang L., Zuo Z., Leng X., Huang Z. A cobalt-catalyzed alkene hydroboration with pinacolborane / L. Zhang [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – Vol. 53. – No. 10. – P. 2696–2700. – DOI: 10.1002/anie.201310096.
40. Pereira S., Srebnik M. A study of hydroboration of alkenes and alkynes with pinacolborane catalyzed by transition metals / S. Pereira, M. Srebnik // *Tetrahedron Letters*. – 1996. – Vol. 37. – No. 19. – P. 3283–3286. – DOI: 10.1016/0040-4039(96)00576-X.
41. Kabalka G. W., Narayana C., Reddy N. K. Nickel catalyzed hydroboration with catecholborane / G. W. Kabalka [et al.] // *Synthetic Communications*. – 1994. – Vol. 24. – No. 7. – P. 1019–1023. – DOI: 10.1080/00397919408020777.

42. Touney E. E., Van Hoveln R., Buttke C. T., Freidberg M. D., Guzei I. A., Schomaker J. M. Heteroleptic nickel complexes for the Markovnikov-selective hydroboration of styrenes / E. E. Touney [et al.] // *Organometallics*. – 2016. – Vol. 35. – No. 20. – P. 3436–3439. – DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00652.
43. Ulm F., Cornaton Y., Djukic J.-P., Chetcuti M. J., Ritleng V. Hydroboration of alkenes catalysed by a nickel N-heterocyclic carbene complex: reaction and mechanistic aspects / F. Ulm [et al.] // *Chemistry – A European Journal*. – 2020. – Vol. 26. – No. 41. – P. 8916–8925. – DOI: 10.1002/chem.202000289.
44. Huang J., Yan X., Liu X., Chen Z., Jiang T., Zhang L., Ju G., Huang G., Wang C. Enantioselective Ni-catalyzed 1,2-borylalkynylation of unactivated alkenes / J. Huang [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2024. – Vol. 146. – No. 25. – P. 17140–17149. – DOI: 10.1021/jacs.4c03022.
45. DiBenedetto T. A., Parsons A. M., Jones W. D. Markovnikov-selective hydroboration of olefins catalyzed by a copper N-heterocyclic carbene complex / T. A. DiBenedetto [et al.] // *Organometallics*. – 2019. – Vol. 38. – No. 17. – P. 3322–3326. – DOI: 10.1021/acs.organomet.9b00394.
46. Jang W. J., Song S. M., Moon J. H., Lee J. Y., Yun J. Copper-catalyzed enantioselective hydroboration of unactivated 1,1-disubstituted alkenes / W. J. Jang [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – Vol. 139. – No. 39. – P. 13660–13663. – DOI: 10.1021/jacs.7b08379.
47. Li W., Wen W., Chen S., Ding L., He B., Zhang Y., Li B., Zhu L. Copper(II)-catalyzed 1,6-hydroboration reactions of p-quinone methides under ligand-free conditions: a sequential methodology to gem-disubstituted methanols / W. Li [et al.] // *Catalysis Letters*. – 2023. – Vol. 153. – No. 5. – P. 1294–1299. – DOI: 10.1007/s10562-022-04063-7.
48. Macaulay C. M., Gustafson S. J., Fuller J. T. III, Kwon D.-H., Ogawa T. [et al.] Alkene isomerization-hydroboration catalyzed by first-row transition-metal (Mn, Fe, Co, Ni) N-phosphinoamidinate complexes: origin of reactivity and selectivity / C. M. Macaulay [et al.] // *ACS Catalysis*. – 2018. – Vol. 8. – No. 11. – P. 9907–9925. – DOI: 10.1021/acscatal.8b01972.

49. Bose S. K., Mao L., Kuehn L., Radius U., Nekvinda J., Santos W. L., Westcott S. A., Steel P. G., Marder T. B. First-row d-block element-catalyzed carbon–boron bond formation and related processes / S. K. Bose [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2021. – Vol. 121. – No. 21. – P. 13238–13341. – DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00255.
50. Entwistle C. D., Marder T. B. Applications of three-coordinate organoboron compounds and polymers in optoelectronics / C. D. Entwistle, T. B. Marder // *Chemistry of Materials*. – 2004. – Vol. 16. – No. 23. – P. 4574–4585. – DOI: 10.1021/cm0495717.
51. Yuan Z., Taylor N. J., Ramachandran R., Marder T. B. Third-order nonlinear optical properties of organoboron compounds: molecular structures and second hyperpolarizabilities / Z. Yuan [et al.] // *Applied Organometallic Chemistry*. – 1996. – Vol. 10. – Nos. 3–4. – P. 305–316. – DOI: 10.1002/(SICI)1099-0739(199604)10:3/4<305::AID-AOC463>3.0.CO;2-G.
52. Yuan Z., Collings J. C., Taylor N. J., Marder T. B., Jardin C., Halet J.-F. Linear and nonlinear optical properties of three-coordinate organoboron compounds / Z. Yuan [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2000. – Vol. 154. – No. 1. – P. 5–12. – DOI: 10.1006/jssc.2000.8803.
53. Entwistle C. D., Marder T. B. Boron chemistry lights the way: optical properties of molecular and polymeric systems / C. D. Entwistle, T. B. Marder // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2002. – Vol. 41. – No. 16. – P. 2927–2931. – DOI: 10.1002/1521-3773(20020816)41:16<2927::AID-ANIE2927>3.0.CO;2-L.
54. Yoshida H. Borylation of alkynes under base/coinage-metal catalysis: some recent developments / H. Yoshida // *ACS Catalysis*. – 2016. – Vol. 6. – No. 3. – P. 1799–1811. – DOI: 10.1021/acscatal.5b02973.
55. Barbeyron R., Benedetti E., Cossy J., Vasseur J.-J., Arseniyadis S., Smietana M. Recent developments in alkyne borylations / R. Barbeyron [et al.] // *Tetrahedron*. – 2014. – Vol. 70. – No. 45. – P. 8431–8452. – DOI: 10.1016/j.tet.2014.06.026.
56. Gunawan C., Rizzacasa M. A. Mulberry Diels–Alder adducts: synthesis of chalconoracin and mulberrofuran C methyl ethers / C. Gunawan, M. A. Rizzacasa // *Organic Letters*. – 2010. – Vol. 12. – No. 7. – P. 1388–1391. – DOI: 10.1021/ol9026705.

57. Iska V. B. R., Verdolino V., Wiest O., Helquist P. Mild and efficient desymmetrization of diynes via hydroamination: application to the synthesis of (\pm)-monomorine I / V. B. R. Iska [et al.] // *Journal of Organic Chemistry*. – 2010. – Vol. 75. – No. 4. – P. 1325–1328. – DOI: 10.1021/jo902674j.

58. Motry D. H., Smith M. R. III. Facile, metal-mediated dehydrogenative borylation of ethylene: selective conversion of a titanium-bound olefin to a vinylboronate ester / D. H. Motry, M. R. Smith III // *Journal of the American Chemical Society*. – 1995. – Vol. 117. – P. 6615–6616. – DOI: 10.1021/ja00129a035.

59. Motry D. H., Brazil A. G., Smith M. R. III. Significance of borane tuning in titanium-catalyzed borylation chemistry / D. H. Motry [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 1997. – Vol. 119. – No. 11. – P. 2743–2744. – DOI: 10.1021/ja961111u.

60. Khusainova L. I., Khafizova L. O., Ryazanov K. S., Tyumkina T. V., Dzhemilev U. M. Cp₂TiCl₂-catalyzed borylation and hydroboration of α -olefins with dichloro(diisopropylamino)borane / L. I. Khusainova [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2019. – Vol. 898. – Article 120858. – DOI: 10.1016/j.jorganchem.2019.07.009.

61. Wang C., Wu C., Ge S. Iron-catalyzed E-selective dehydrogenative borylation of vinylarenes with pinacolborane / C. Wang [et al.] // *ACS Catalysis*. – 2016. – Vol. 6. – No. 11. – P. 7585–7589. – DOI: 10.1021/acscatal.6b02654.

62. Jiang S., Quintero-Duque S., Roisnel T., Dorcet V., Grellier M., Sabo-Etienne S., Darcel C., Sortais J.-B. Direct synthesis of dicarbonyl PCP-iron hydride complexes and catalytic dehydrogenative borylation of styrene / S. Jiang [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2016. – Vol. 45. – No. 27. – P. 11101–11108. – DOI: 10.1039/c6dt01149g.

63. Wen H., Zhang L., Zhu S., Liu G., Huang Z. Stereoselective synthesis of trisubstituted alkenes via cobalt-catalyzed double dehydrogenative borylations of 1-alkenes / H. Wen [et al.] // *ACS Catalysis*. – 2017. – Vol. 7. – No. 10. – P. 6419–6425. – DOI: 10.1021/acscatal.7b02104.

64. Zhang L., Huang Z. Synthesis of 1,1,1-tris(boronates) from vinylarenes by Co-catalyzed dehydrogenative borylations–hydroboration / L. Zhang, Z. Huang // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – Vol. 137. – No. 50. – P. 15600–15603. – DOI: 10.1021/jacs.5b11366.
65. Basappa S., Prakash A., Talekar S. S., Mane M. V., Bose S. K. Facile synthesis of vinyl boronate esters via dehydrogenative borylation of alkenes enabled by a Co-MOF catalyst: an additive-free approach / S. Basappa [et al.] // *ACS Catalysis*. – 2024. – Vol. 14. – No. 5. – P. 3065–3073. – DOI: 10.1021/acscatal.3c05742.
66. Gerdin M., Moberg C. Ni-catalyzed Si–B addition to 1,3-dienes: disproportionation in lieu of silaboration / M. Gerdin, C. Moberg // *Organic Letters*. – 2006. – Vol. 8. – No. 14. – P. 2929–2932. – DOI: 10.1021/ol060765x.
67. Yoshii D., Jin X., Mizuno N., Yamaguchi K. Selective dehydrogenative mono- or diborylation of styrenes by supported copper catalysts / D. Yoshii [et al.] // *ACS Catalysis*. – 2019. – Vol. 9. – No. 4. – P. 4301–4306. – DOI: 10.1021/acscatal.9b00761.
68. Liu Y., Fiorito D., Mazet C. Copper-catalyzed enantioselective 1,2-borylation of 1,3-dienes / Y. Liu [et al.] // *Chemical Science*. – 2018. – Vol. 9. – No. 23. – P. 5284–5288. – DOI: 10.1039/c8sc01538d.
69. Wang J., Ye Q. Borirenes and boriranes: development and perspectives / J. Wang, Q. Ye // *Chemistry – A European Journal*. – 2024. – Vol. 30. – No. 11. – Article e202303695. – DOI: 10.1002/chem.202303695.
70. Джемилев У. М., Хусаинова Л. И., Рязанов К. С., Хафизова Л. О. Борсодержащие малые циклы — синтез, свойства и перспективы применения / У. М. Джемилев [и др.] // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2021. – Т. 70. – № 10. – С. 1851–1892. – DOI: 10.1007/s11172-021-3292-2.
71. Rao Y.-L., Amarne H., Zhao S.-B., McCormick T. M., Martić S., Sun Y., Wang R.-Y., Wang S. Reversible intramolecular C–C bond formation/breaking and color switching mediated by an N,C-chelate in (2-ph-py)BMes₂ and (5-BMes₂-2-ph-py)BMes₂ / Y.-L. Rao [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130. – P. 12898–12900. – DOI: 10.1021/ja8052046.

72. Baik C., Hudson Z. M., Amarne H., Wang S. Enhancing the photochemical stability of N,C-chelate boryl compounds: C–C bond formation versus C=C bond cis/trans-isomerization / C. Baik [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 131. – No. 40. – P. 14549–14559. – DOI: 10.1021/ja906430s.

73. Braunschweig H., Claes C., Damme A., Deißberger A., Dewhurst R. D., Hörl C., Kramer T. A facile and selective route to remarkably inert monocyclic NHC-stabilized boriranes / H. Braunschweig [et al.] // *Chemical Communications*. – 2015. – Vol. 51. – No. 9. – P. 1627–1630. – DOI: 10.1039/c4cc09036e.

74. Braunschweig H., Herbst T., Rais D., Ghosh S., Kupfer T., Radacki K. Borylene-based direct functionalization of organic substrates: synthesis, characterization, and photophysical properties of novel π -conjugated borirenes / H. Braunschweig [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 131. – No. 25. – P. 8989–8999. – DOI: 10.1021/ja902198z.

75. Braunschweig H., Celik M. A., Dewhurst R. D., Ferkinghoff K., Radacki K., Weißenberger F. Boron-metallated borirenes and bis(borirenes) / H. Braunschweig [et al.] // *Chemistry – A European Journal*. – 2016. – Vol. 22. – No. 25. – P. 8596–8602. – DOI: 10.1002/chem.201600651.

76. Ugolotti J., Kehr G., Fröhlich R., Grimme S., Erker G. Nitrile insertion into a boryl-substituted five-membered zirconacycloallene: unexpected formation of a zwitterionic boratirane product / J. Ugolotti [et al.] // *Chemical Communications*. – 2009. – Vol. 43. – No. 43. – P. 6572–6573. – DOI: 10.1039/b915924j.

77. Zhao X., Lough A. J., Stephan D. W. Synthesis and reactivity of alkynyl-linked phosphonium borates / X. Zhao [et al.] // *Chemistry – A European Journal*. – 2011. – Vol. 17. – No. 24. – P. 6731–6743. – DOI: 10.1002/chem.201100203.

78. Yu J., Kehr G., Daniliuc C. G., Bannwarth C., Grimme S., Erker G. Direct synthesis of a geminal zwitterionic phosphonium/hydridoborate system – developing an alternative tool for generating frustrated Lewis pair hydrogen activation systems / J. Yu [et al.] // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2015. – Vol. 13. – No. 20. – P. 5783–5792. – DOI: 10.1039/c5ob00634a.

79. Möricke J., Wibbeling B., Daniliuc C. G., Kehr G., Erker G. Design and reactions of a carbon Lewis base/boron Lewis acid frustrated Lewis pair / J. Möricke [et al.] // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. – 2017. – Vol. 375. – No. 2101. – Article 20170015. – DOI: 10.1098/rsta.2017.0015.

80. McFadden T. R., Fang C., Geib S. J., Merling E., Liu P., Curran D. P. Synthesis of boriranes by double hydroboration reactions of N-heterocyclic carbene boranes and dimethyl acetylenedicarboxylate / T. R. McFadden [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – Vol. 139. – No. 5. – P. 1726–1729. – DOI: 10.1021/jacs.6b09873.

81. Wei Y., Wang J., Yang W., Lin Z., Ye Q. Boosting ring strain and Lewis acidity of borirane: synthesis, reactivity and density functional theory studies of an uncoordinated arylborirane fused to o-carborane / Y. Wei [et al.] // *Chemistry – A European Journal*. – 2023. – Vol. 29. – No. 5. – Article e202203265. – DOI: 10.1002/chem.202203265.

82. Хусаинова Л. И., Хафизова Л. О., Тюмкина Т. В., Джемилев У. М. Первый пример синтеза бориранов реакцией α -олефинов с $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$, катализируемой $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ / Л. И. Хусаинова [и др.] // *Журнал органической химии*. – 2015. – Т. 51. – № 11. – С. 1551–1557. – DOI: 10.1134/S1070428015110019.

83. Хафизова Л. О., Хусаинова Л. И., Тюмкина Т. В., Джемилев У. М. Способ получения комплексов 1-хлор-2-алкил(фенил)бориранов с SMe_2 : пат. РФ 2640209. – Оpubл. 27.12.2017. – Бюл. № 26.

84. Хусаинова Л. И., Хафизова Л. О., Тюмкина Т. В., Джемилев У. М. Синтез 1-фтор-3-алкилбориранов по реакции α -олефинов с $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$, катализируемой Cr_2TiCl_2 / Л. И. Хусаинова [и др.] // *Журнал общей химии*. – 2016. – Т. 86. – № 6. – С. 1046–1049. – DOI: 10.1134/S1070363216060335.

85. Хафизова Л. О., Хусаинова Л. И., Тюмкина Т. В., Джемилев У. М. Способ получения 1-фтор-3-алкилборадициклопропанов : пат. РФ 2561500. – Оpubл. 27.08.2015. – Бюл. № 24.

86. Khafizova L. O., Khusainova L. I., Tyumkina T. V., Ryazanov K. S., Popodko N. R., Dzhemilev U. M. An original catalytic synthesis of boriran-1-ols / L. O.

Khafizova [et al.] // *Mendeleev Communications*. – 2018. – Vol. 28. – P. 577–578. – DOI: 10.1016/j.mencom.2018.11.003.

87. Тюмкина Т. В., Хафизова Л. О., Хусаинова Л. И., Халилов Л. М., Джемилев У. М. Механизм каталитического циклоборирования хлоридом бора α -олефинов: синтез труднодоступных бориранов и исследование механизма трансметаллирования титанацклопропановых интермедиатов методом теории функционала плотности / Т. В. Тюмкина [и др.] // *Кинетика и катализ*. – 2017. – Т. 58. – № 5. – С. 560–566. – DOI: 10.7868/S0453881117050252.

88. Khusainova L. I., Khafizova L. O., Tyumkina T. V., Ryazanov K. S., Dzhemilev U. M. Cp_2TiCl_2 -catalyzed cycloboration of α -olefins with PhBCl_2 in the synthesis of 2-alkyl(aryl, benzyl)-1-phenylboriranes / L. I. Khusainova [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2017. – Vol. 832. – P. 12–17. – DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.01.009.

89. Хафизова Л. О., Хусаинова Л. И., Рязанов К. С., Тюмкина Т. В., Джемилев У. М. Способ получения 1,2-диалкилбориранов : пат. РФ 2688195. – Оpubл. 21.05.2019. – Бюл. № 15.

90. Хусаинова Л. И., Хафизова Л. О., Джемилев У. М. Способ получения транс-1-алкенил(хлордиизопропиламино)боранов : пат. РФ 2734345. – Оpubл. 15.10.2020. – Бюл. № 29.

91. Khusainova L. I., Khafizova L. O., Tyumkina T. V., Salakhutdinov R. R., Dzhemilev U. M. α,ω -Dienes in Cp_2TiCl_2 -catalyzed synthesis of boriranes / L. I. Khusainova [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2021. – Vol. 950. – Article 121981. – DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.121981.

92. Sobota P., Pluzinski T., Jezowska-Trzebiatowska B., Rummel S. Reaction of tetrahydrofuran with transition-metal compounds in low oxidation states. Part I / P. Sobota [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1980. – Vol. 185. – No. 1. – P. 69–74. – DOI: 10.1016/S0022-328X(00)94401-2.

93. Miura K., Funatsu M., Saito H., Ito H., Hosomi A. Titanocene- and zirconocene-mediated cyclization of allyl propargyl ethers. Stereoselective synthesis of

3-methylenetetrahydrofurans / K. Miura [et al.] // Tetrahedron Letters. – 1996. – Vol. 37. – No. 50. – P. 9059–9062. – DOI: 10.1016/S0040-4039(96)02128-4.

94. Wehrmann R., Klusik H., Berndt A. Strong 1,3-interaction in 1,2-dihydroborates: homoborirenes / R. Wehrmann [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 1984. – Vol. 23. – P. 369–370. – DOI: 10.1002/anie.198403691.

95. Klusik H., Berndt A. A boron–carbon double bond / H. Klusik, A. Berndt // Angewandte Chemie International Edition. – 1983. – Vol. 22. – No. 11. – P. 877–878. – DOI: 10.1002/anie.198308771.

96. Pues C., Baum G., Massa W., Berndt A. Struktur eines Homoborirens / C. Pues [et al.] // Zeitschrift für Naturforschung B. – 1988. – Vol. 43. – No. 3. – P. 275–279. – DOI: 10.1515/znb-1988-0307.

97. Glaser B., Mayer E. P., Nöth H., Rattay W., Wietelmann U. Beiträge zur Chemie des Bors. Synthese und Molekülstruktur von 1,2-Dihydroboraten und Azadiboretidinen / B. Glaser [et al.] // Zeitschrift für Naturforschung B. – 1988. – Vol. 43. – No. 4. – P. 449–456.

98. Balzereit C., Kybart C., Winkler H.-J., Massa W., Berndt A. A highly distorted and an undistorted borirane: C–B–H hyperconjugation induced by C–Si–H hyperconjugation / C. Balzereit [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 1994. – Vol. 33. – No. 14. – P. 1487–1489. – DOI: 10.1002/anie.199414871.

99. Mayer P., Nöth H. Über die Reaktion von 9-Fluorenylidentetramethylpiperidino-boran mit Nitrilen und Isonitrilen: azaborafuranthene und ketenimino-azaborolidine / P. Mayer, H. Nöth // Chemische Berichte. – 1993. – Vol. 126. – No. 7. – P. 1551–1557. – DOI: 10.1002/cber.19931260708.

100. Wrackmeyer B. Nuclear magnetic resonance spectroscopy of boron compounds containing two-, three- and four-coordinate boron / B. Wrackmeyer // Annual Reports on NMR Spectroscopy. – 1988. – Vol. 20. – P. 61–203. – DOI: 10.1016/S0066-4103(08)60170-2.

101. Frisch M. J. [et al.] Gaussian 09, Revision A.02 : программное обеспечение. – Wallingford, CT : Gaussian, Inc., 2016.

102. Brown H. C., Zaidlewicz M. Hydroboration. 42. Cyclic hydroboration of representative acyclic α,ω -dienes with monochloroborane etherate / H. C. Brown, M. Zaidlewicz // *Journal of the American Chemical Society*. – 1976. – Vol. 98. – No. 16. – P. 4917–4925. – DOI: 10.1021/ja00432a037.

103. Eisch J. J., Galle J. E., Kozima S. Bora-aromatic systems. 8. Physical and chemical consequences of cyclic conjugation in boracyclopolyenes. The antiaromatic character of pentaarylboroles / J. J. Eisch [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 1986. – Vol. 108. – No. 3. – P. 379–385. – DOI: 10.1021/ja00263a006.

104. Klebe J. F., Finkbeiner H., White D. M. Silylations with bis(trimethylsilyl)acetamide, a highly reactive silyl donor / J. F. Klebe [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 1966. – Vol. 88. – No. 14. – P. 3390–3395. – DOI: 10.1021/ja00966a038.

105. Adam W., Stegmann V. R. Unusual temperature dependence in the cis/trans-oxetane formation discloses competitive syn versus anti attack for the paterno–büchi reaction of triplet-excited ketones with cis- and trans-cyclooctenes. Conformational control of diastereoselectivity in the cyclization and cleavage of preoxetane diradicals / W. Adam, V. R. Stegmann // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – Vol. 124. – No. 14. – P. 3600–3607. – DOI: 10.1021/ja017017h.

106. Shea K. J., Kim J. S. Influence of strain on chemical reactivity. Relative reactivity of torsionally distorted double bonds in MCPBA epoxidations / K. J. Shea, J. S. Kim // *Journal of the American Chemical Society*. – 1992. – Vol. 114. – No. 8. – P. 3044–3051. – DOI: 10.1021/ja00034a042.

107. Falck J. R., Bondlela M., Venkataraman S. K., Srinivas D. Bromo boronolactonization of olefins / J. R. Falck [et al.] // *Journal of Organic Chemistry*. – 2001. – Vol. 66. – No. 21. – P. 7148–7150. – DOI: 10.1021/jo015838z.

108. Midland M. M., Brown H. C. Controlled reaction of oxygen with alkylchloroborane etherates. Synthesis of alkyl hydroperoxides in high yield / M. M. Midland, H. C. Brown // *Journal of the American Chemical Society*. – 1973. – Vol. 95. – No. 12. – P. 4069–4070. – DOI: 10.1021/ja00793a052.

109. Eisch J. J., Boleslawski M. P., Tamao K. Photochemical generation of the diphenylborate(I) anion from metal tetraphenylborates(III) in aprotic media: repudiation of a contravening claim / J. J. Eisch [et al.] // *Journal of Organic Chemistry*. – 1989. – Vol. 54. – No. 7. – P. 1627–1634. – DOI: 10.1021/jo00268a025.

110. Tombouliau P., Amick D., Beare S., Dumke K., Hart D., Hites R., Metzger A., Nowak R. Tetrahydrofuran decomposition. Condensation of solvent fragment with benzophenone and trityllithium / P. Tombouliau [et al.] // *Journal of Organic Chemistry*. – 1973. – Vol. 38. – No. 2. – P. 322–325. – DOI: 10.1021/jo00942a026.

111. Eisch J. J., Shafii B., Boleslawski M. P. Di- π -methane-like photorearrangements of α,β -unsaturated organoboranes in the synthesis of borirenes and boracarbenoid intermediates / J. J. Eisch, B. Shafii, M. Boleslawski // *Pure and Applied Chemistry*. – 1991. – Vol. 63. – No. 3. – P. 365–368. – DOI: 10.1351/pac199163030365.

112. Pachaly B., West R. Photochemical generation of triphenylsilylboranediyl $(C_6H_5)_3SiB$: from organosilylboranes / B. Pachaly, R. West // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1984. – Vol. 23. – No. 6. – P. 454–455. – DOI: 10.1002/anie.198404541.

113. Gansäuer A., Behlendorf M., Cangönül A., Kube C., Cuerva J. M., Friedrich J., van Gastel M. H_2O activation for hydrogen-atom transfer: correct structures and revised mechanisms / A. Gansäuer [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – Vol. 51. – No. 13. – P. 3266–3270. – DOI: 10.1002/anie.201107556.

114. Rosales A., Rodríguez-García I., Muñoz-Bascón J., Roldan-Molina E., Padial N. M., Morales L. P., García-Ocaña M., Oltra J. E. The Nugent reagent: A formidable tool in contemporary radical and organometallic chemistry / A. Rosales [et al.] // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – No. 21. – P. 4567–4591. – DOI: 10.1002/ejoc.201500292.

115. Rajanbabu T. V., Nugent W. A. Selective generation of free radicals from epoxides using a transition-metal radical. A powerful new tool for organic synthesis / T. V. Rajanbabu, W. A. Nugent // *Journal of the American Chemical Society*. – 1994. – Vol. 116. – No. 3. – P. 986–997. – DOI: 10.1021/ja00082a021.

116. Barrero A. F., Oltra J. E., Cuerva J. M., Rosales A. Effects of solvents and water in Ti(III)-mediated radical cyclizations of epoxygermacrolides. Straightforward synthesis and absolute stereochemistry of (+)-3 α -hydroxyreynosin and related eudesmanolides / Barrero A. F. [et al.] // *Journal of Organic Chemistry*. – 2002. – Vol. 67. – No. 8. – P. 2566–2571. – DOI: 10.1021/jo016277e.

117. Cuerva J. M., Campaña A. G., Justicia J., Rosales A., Oller-López J. L., Robles R., Cárdenas D. J., Buñuel E., Oltra J. E. Water: the ideal hydrogen-atom source in free-radical chemistry mediated by Ti^{III} and other single-electron-transfer metals? / J. M. Cuerva [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2006. – Vol. 45. – No. 33. – P. 5522–5526. – DOI: 10.1002/anie.200600831.

118. Bubnov Yu. N., Gurskii M. E., Grandberg A. I., Pershin D. G. Regioselective β -hydride transfer in reactions of ate complexes of boron bicyclic and cage compounds / Yu. N. Bubnov [et al.] // *Tetrahedron*. – 1986. – Vol. 42. – No. 4. – P. 1079–1091. – DOI: 10.1016/S0040-4020(01)87512-8.

119. Бубнов Ю. Н., Грандберг А. И. Синтез комплексов 2,2-диалкил- и 2-спиропроизводные бораадамантиана из алкенилацетиленов / Ю. Н. Бубнов, А. И. Грандберг // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1986. – № 6. – С. 1451–1452. – DOI: 10.1007/BF00956635.

120. Wagner C. E., Shea K. J. Synthesis and first molecular structure of a bis-2-spiro-1-boraadamantane derivative / C. E. Wagner, K. J. Shea // *Organic Letters*. – 2004. – Vol. 6. – No. 3. – P. 313–316. – DOI: 10.1021/ol035661q.

121. Щеголева Т. А., Шашкова Е. М., Михайлов Б. М. Адамантильные производные бора / Т. А. Щеголева [и др.] // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1981. – Т. 30. – № 4. – С. 1098–1104. – DOI: 10.1007/BF00955300.

122. Kontarov N. A., Pogarskaya I. V., Kontarova E. O., Balayev N. V., Yuminova N. V., Zverev V. V., Arkharova G. V., Efremov D. A., Gurskiy M. E., Bubnov Y. N. Investigation of the inhibition action of antiviral preparation 1-boraadamantane concerning the flu virus / N. A. Kontarov [et al.] // *International Journal of Biomedicine*. – 2013. – Vol. 3. – No. 1. – P. 44–46.

123. Eisch J. J., Shafii B., Odom J. D., Rheingold A. L. Aromatic stabilization of the triarylborirene ring system by tricoordinate boron and facile ring opening with tetracoordinate boron / J. J. Eisch [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 1990. – Vol. 112. – No. 5. – P. 1847–1853. – DOI: 10.1021/ja00161a031.

124. Köster R., Grassberger M. A. Halogen-organoborane durch katalytische komproportionierung von trihalogenboranen und organoboranen / R. Köster, M. A. Grassberger // *Liebigs Annalen der Chemie*. – 1968. – Vol. 719. – No. 1. – P. 169–186. – DOI: 10.1002/jlac.19687190119.

125. 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 // *Chemical Physics Letters*. – 1997. – Vol. 281. – Nos. 1–3. – P. 151–156. – DOI: 10.1016/S0009-2614(97)01206-2.

126. Gao P., Wang X., Huang Z., Yu H. ^{11}B NMR chemical shift predictions via density functional theory and gauge-including atomic orbital approach: applications to structural elucidations of boron-containing molecules / P. Gao [et al.] // *ACS Omega*. – 2019. – Vol. 4. – No. 7. – P. 12385–12392. – DOI: 10.1021/acsomega.9b01566.

127. Rzepa H. S., Arkhipenko S., Wan E., Sabatini M. T., Karaluka V., Whiting A., Sheppard T. D. An accessible method for DFT calculation of ^{11}B NMR shifts of organoboron compounds / H. S. Rzepa [et al.] // *Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – Vol. 83. – No. 15. – P. 8020–8025. – DOI: 10.1021/acs.joc.8b00859.

128. Michel H., Steiner D., Wočadlo S., Allwohn J., Stamatis N., Massa W., Berndt A. Equilibria between nonclassical and classical boron compounds, competition between aromaticity in two and three dimensions / H. Michel [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1992. – Vol. 31. – No. 5. – P. 607–610. – DOI: 10.1002/anie.199206071.

129. Bicas J. L., Dionísio A. P., Pastore G. M. Bio-oxidation of terpenes: an approach for the flavour industry / J. L. Bicas [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2009. – Vol. 109. – No. 9. – P. 4518–4531. – DOI: 10.1021/cr800190y.

130. Ardashov O. V., Pavlova A. V., Il'ina I. V., Morozova E. A., Korchagina D. V., Karpova E. V., Volcho K. P., Tolstikova T. G., Salakhutdinov N. F. Highly potent

activity of (1R,2R,6S)-3-methyl-6-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-3-ene-1,2-diol in animal models of parkinson's disease / O. V. Ardashov [et al.] // Journal of Medicinal Chemistry. – 2011. – Vol. 54. – No. 11. – P. 3866–3874. – DOI: 10.1021/jm2001579.

131. Шокова Э. А., Ким Д. К., Ковалев В. В. Камфора и её производные. Неординарные превращения и биологическая активность / Э. А. Шокова [и др.] // Журнал органической химии. – 2016. – Т. 52. – № 4. – С. 471–499. – DOI: 10.1134/S1070428016040011.

132. Millan M. D., Davis J. H. Hydroboration of (1R)-(+)- α -pinene and (1S)-(-)- β -pinene with $B_{10}H_{12}(SMe_2)_2$: a straightforward approach to the preparation of optically active 6-(alkyl)-nido- $B_{10}H_{13}$ derivatives / M. D. Millan, J. H. Davis // Tetrahedron: Asymmetry. – 1998. – Vol. 9. – No. 4. – P. 709–712. – DOI: 10.1016/S0957-4166(98)00021-4.(см. Ref. 5).

133. Millius N., Lapointe G., Renaud P. Two-step azidoalkenylation of terminal alkenes using iodomethyl sulfones / N. Millius [et al.] // Molecules. – 2019. – Vol. 24. – No. 10. – Article 4184. – DOI: 10.3390/molecules24224184.

134. Schröder K., Enthaler S., Join B., Junge K., Beller M. Iron-catalyzed epoxidation of aromatic olefins and 1,3-dienes / K. Schröder [et al.] // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2010. – Vol. 352. – No. 10. – P. 1771–1778. – DOI: 10.1002/adsc.201000091.

135. Fitjer L., Quabeck U. Wittig reaction using potassium-tert-butoxide high yield methylenations of sterically hindered ketones / L. Fitjer, U. Quabeck // Synthetic Communications. – 1985. – Vol. 15. – P. 855–864. – DOI: 10.1080/00397918508063883.

136. Wittig G., Schoellkopf U. Methylenecyclohexane / G. Wittig, U. Schoellkopf // Organic Syntheses, Coll. Vol. 40. – 1960. – P. 66. – DOI: 10.15227/orgsyn.040.0066.

137. Xin D., Sader C. A., Chaudhary O., Jones P.-J., Wagner K., Tautermann C.S., Yang Z., Busacca C. A., Saraceno R., Fandrick K. R., Gonnella N. C., Horspool K., Hansen G., Senanayake C. H. Development of a ^{13}C NMR chemical shift prediction procedure using B3LYP/cc-pVDZ and empirically derived systematic error correction terms: a computational small molecule structure elucidation method / D. Xin [et al.] //

Journal of Organic Chemistry. – 2017. – Vol. 82. – P. 5135–5145. – DOI: 10.1021/acs.joc.7b00321.

138. Zhurko G. A., Zhurko D. A. ChemCraft v 1.6 : программное обеспечение для визуализации квантово-химических данных. – 2009.

139. Тулябаева Л. И., Салахутдинов Р. Р., Тюмкина Т. В., Джемилев У. М. Первый пример синтеза нового класса спироборакарбоциклов реакцией циклоборирования метиленциклоалканов с помощью PhBCl_2 , катализируемой Cr_2TiCl_2 / Л. И. Тулябаева [и др.] // Журнал органической химии. – 2023. – Т. 59. – № 2. – С. 228–236. – DOI: 10.1134/S107042802212020X.

140. Kobayashi S., Kawamoto T., Uehara S., Fukuyama T., Ryu I. Black-light-induced radical/ionic hydroxymethylation of alkyl iodides with atmospheric CO in the presence of tetrabutylammonium borohydride / S. Kobayashi [et al.] // Organic Letters. – 2010. – Vol. 12. – No. 7. – P. 1548–1551. – DOI: 10.1021/ol1002847.

141. Masuda Y., Ikeshita D., Murakami M. Photo-induced dihydroxylation of alkenes with diacetyl, oxygen, and water/ Y. Masuda [et al.] // Helvetica Chimica Acta. – 2021. – Vol. 104. – Article e2000228. – DOI: 10.1002/hlca.202000228.

142. Тулябаева Л. И., Салахутдинов Р. Р., Тюмкина Т. В., Тулябаев А. Р., Абдуллин М. Ф. Взаимодействие метиленциклоалканов с $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$, катализируемое Cr_2TiCl_2 / Л. И. Тулябаева [и др.] // Журнал органической химии. – 2024. – Т. 60. – № 1. – С. 75–85. – DOI: 10.31857/S0514749224010065.

143. Тулябаева Л. И., Салахутдинов Р. Р., Тюмкина Т. В., Тулябаев А. Р., Абдуллин М. Ф. Однореакторный метод синтеза спиро[адамантан-2,2'-бориранов] по реакции циклоборирования метиленадамантана с помощью галогенидов бора, катализируемой Cr_2TiCl_2 / Л. И. Тулябаева [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2024. – Т. 73. – № 7. – С. 1907–1915. – DOI: doi:10.1007/s11172-024-4308-5.

144. Jung B., Satish P., Bunck D. N., Dichtel W. R., Ober C. K., Thompson M. O. Laser-induced sub-millisecond heating reveals distinct tertiary ester cleavage reaction pathways in a photolithographic resist polymers / B. Jung [et al.] // ACS Nano. – 2014. – Vol. 8. – No. 6. – P. 5746–5756. – DOI: 10.1021/nn500549w.

145. Тулябаева Л. И., Салахутдинов Р. Р., Тюмкина Т. В., Тулябаев А. Р. Циклоборирование метиленовых производных монотерпенов с помощью $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$, катализируемое Sr_2TiCl_2 / Л. И. Тулябаева [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2023. – Т. 72. – № 10. – С. 2446–2452. – DOI: 10.1007/S11172-023-4046-0.
146. Liu W., Leischner T., Li W., Junge K., Beller M. A General regioselective synthesis of alcohols by cobalt-catalyzed hydrogenation of epoxides to alcohols / W. Liu [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2020. – Vol. 59. – No. 28. – P. 11321–11324. – DOI: 10.1002/anie.202002844.