

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТИЛЕНЦИКЛОАЛКАНОВ С $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ Cr_2TiCl_2

© 2024 г. Л. И. Тулябаева^{a,*}, Р. Р. Салахутдинов^a, А. Р. Тулябаев^a, Т. В. Тюмкина^a,
М. Ф. Абдуллин^b

^a Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Россия, 450075 Уфа, просп. Октября, 141

^b Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Россия, 450054 Уфа, просп. Октября, 71

*e-mail: khusainova_ink@mail.ru

Поступила в редакцию 13.07.2022 г.

После доработки 23.07.2022 г.

Принята к публикации 24.07.2022 г.

Впервые осуществлено Cr_2TiCl_2 -катализируемое взаимодействие метиленициклоалканов с $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$ в тетрагидрофуране с образованием целевых 1-фтор-1-бораспиракарбоциклов, а также продуктов изомеризации исходного мономера (1-метиленициклоалк-1-енов). Структура продуктов реакции установлена на основе данных одно- (^1H , ^{13}C Dept, ^{11}B , ^{19}F) и двумерной (COSY, HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии в комбинации с квантово-химическими расчетами химических сдвигов ЯМР ^{13}C .

Ключевые слова: метиленициклоалканы, циклоборирование, изомеризация, спироборакарбоциклы, $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$, Cr_2TiCl_2

DOI: 10.31857/S0514749224010065, EDN: ENKBVQ

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы титана служат эффективными катализаторами многих практически важных химических процессов. Разработаны титан-катализируемые методы образования связей C–C, C–O и C–N [1–5], гидрирования непредельных соединений [6], модифицированная реакция Кулинковича [7], циклотримеризация алкинов/алкенов [8], реакция Паусона–Ханда [9], реакции одноэлектронного переноса [10], гидроаминирования алкинов [11], изомеризации олефинов [12, 13]. Использование этих методов позволяет получать широкий спектр продуктов, таких как циклопропиловые спирты и амины, замещенные бензолы, лактоны, пирролидины, пирролы и даже природные соединения [14].

Комплексы титана показали себя также эффективными катализаторами в синтезе органических соединений бора, которые являются перспективными мономерами для создания новых материалов [15] и лекарственных препаратов [16–18]. Так,

например, для построения связи B–C были разработаны титан-катализируемые методы гидроборирования [4, 19, 20] и дегидроборилирования алкенов/алкинов [21], в том числе и нами [22].

Недавно мы показали, что комплекс титана Cr_2TiCl_2 в присутствии акцептора галоген-ионов Mg позволяет реакцией циклоборирования α -олефинов с помощью галогенидов бора и алкил(арил)галогенборанов получать редкие и труднодоступные соединения – борациклопропаны – 1-хлор(фтор)- и 1-алкил(арил)-2-замещенные борираны **1**, **2** (схема 1) [23–28].

При этом обнаружено [24], что в условиях Ti-катализируемой реакции α -олефинов с $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$, наряду с 1-фтор-2-алкилбориранами **3**, образуются продукты изомеризации исходных α -олефинов – алк-2-ены **4** (схема 2).

Процесс изомеризации двойной связи также наблюдали в реакции циклоборирования α, ω -ди-

енов [28], катализируемой Cr_2TiCl_2 . Так, только одна двойная связь α,ω -диена вовлекается в реакцию циклоборирования, в то время как вторая связь изомеризуется под действием координационно-ненасыщенного титаноцена « Cr_2Ti », образующегося в условиях реакции из Cr_2TiCl_2 и Mg, что приводит к 1-фтор-2-алкенилбориранам **5** (схема 3). Наряду с 2-алкенилбориранами **5**, в этих реакциях образуются 2-алкилборираны **6**.

Восстановление второй двойной связи в исходном α,ω -диене происходит с участием гидридного комплекса титана (схема 4), формирующегося *in situ* при взаимодействии титаноцена « Cr_2Ti » с ТГФ [28].

С целью исследования реакции каталитического циклоборирования непредельных соединений, а также синтеза новых классов циклических борорганических соединений мы расширили ряд исходных мономеров до напряженных метиленциклоалканов, предполагая, что использование метиленциклоалканов в этой реакции позволит

получать труднодоступные спириборакарбоциклы (схема 5). Важно отметить, что бораспираны являются достаточно редкими соединениями, методы синтеза [29–32] которых основаны на реакции [2+2]-циклоприсоединения метиленборанов к ацетиленам [29] или ацетону [30] при низких температурах, и до наших исследований катализаторы в синтезе бораспиранов не использовались.

В настоящей работе приведены результаты исследования реакции метиленциклоалканов с $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ под действием катализатора Cr_2TiCl_2 в присутствии Mg.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с вышеизложенным сначала изучена реакция метиленциклододекана с $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ в присутствии Cr_2TiCl_2 и Mg в разработанных условиях [мономер – $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ} - \text{Cr}_2\text{TiCl}_2 - \text{Mg}$ в соотношении 1 : 4 : 1 : 0.2 : 1, ТГФ, 50°C, 6 ч]. В спектре ЯМР ^{11}B реакционной смеси зафиксировано 2 сигнала атома бора: сигнал при δ_{B} 0.00 м.д. соответствует исходному $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$, взятому в избытке,

Схема 1. Катализируемый Cr_2TiCl_2 синтез 1,2-дизамещенных бориранов 1,2.

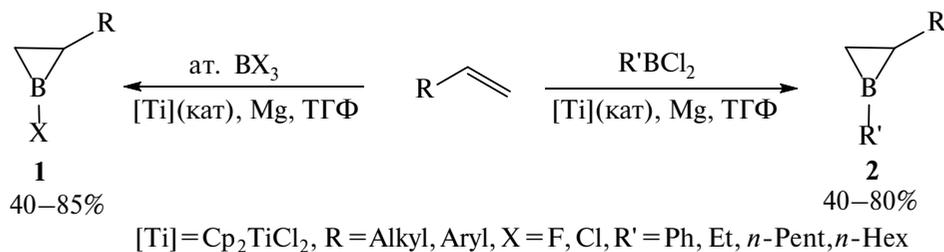


Схема 2. Взаимодействие α -олефинов с $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ под действием Cr_2TiCl_2 .

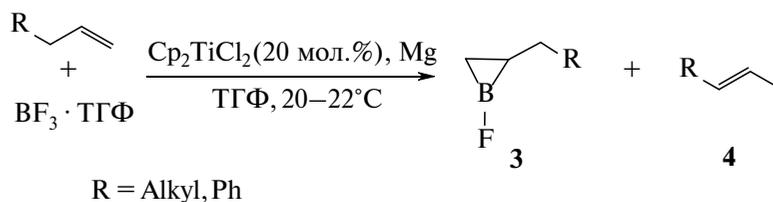
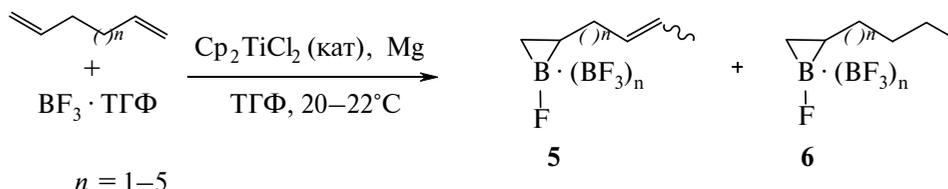


Схема 3. α,ω -Диены в Cr_2TiCl_2 -катализируемом синтезе бориранов.



а сигнал при $\delta_{\text{B}} -0.91$ м.д. отнесен к продукту реакции – целевому 1-фтор-замещенному спироборирану (рис. 1 а). Сильнопольный сигнал атома бора ($\delta_{\text{B}} -0.91$ м.д.) свидетельствует о наличии тетракоординированного атома бора, что связано с комплексообразованием спироборирана с молекулой растворителя (ТГФ). Эти выводы были сделаны на основе ранее полученных спектральных данных для 1-фтор-2-алкилбориранов, для которых сигнал δ_{B} проявляется в области от -1.10 до -1.78 м.д. [24]. Сигнал атома фтора 1-фторзамещенного спироборирана проявляется при $\delta_{\text{F}} -151.72$ м.д. (рис. 1 б)

В масс-спектре обнаружен пик фрагментарного иона с m/z 196 (рис. 2). Вероятно, нестабильный 1-фторзамещенный бораспиран **7** окисляется в кювете с растворителем (ТГФ) с образованием продукта

окисления **8** (схема 6), для которого и зафиксирован пик с m/z 196, характеризующий отрыв группы BF от молекулы. В литературе известны примеры, когда от борорганической молекулы отщепляется борсодержащий фрагмент вместе с заместителем, например, $\text{B}(\text{OH})_2$ или $\text{OB}(\text{OH})$ [33]. При этом какие-либо данные по идентификации органических соединений бора с фрагментом $\text{B}-\text{F}$ методом масс-спектрометрии в литературе нами не найдены.

В спектре ЯМР ^{13}C реакционной смеси зафиксированы ожидаемые сигналы циклоалканового каркаса (δ_{C} в диапазоне от ~ 15 до 38 м.д.) (рис. 3). Однако спиробориран **7** является не единственным продуктом реакции, о чем свидетельствует количество сигналов CH_2 -групп в сильнопольной области спектра ЯМР ^{13}C . Кроме того, в сла-

Схема 4. Предполагаемая схема образования гидридного комплекса титана.

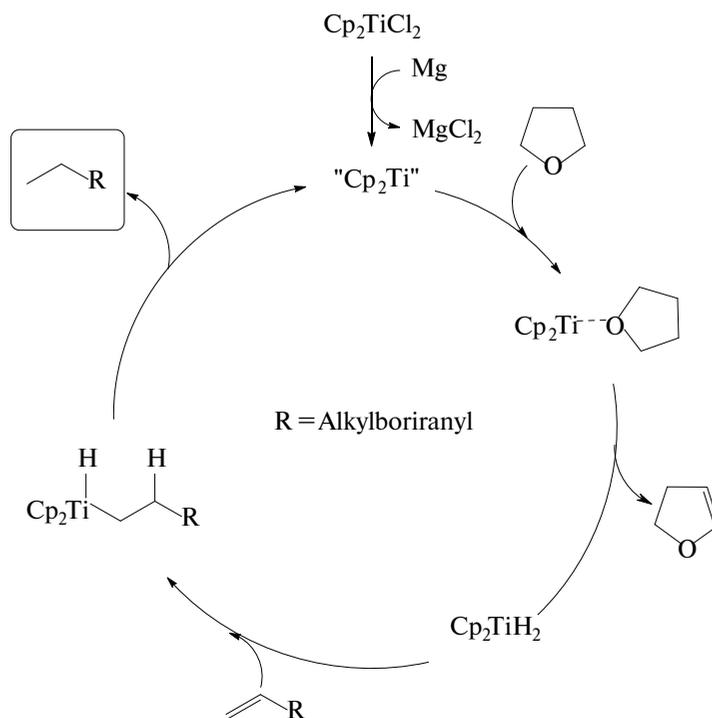
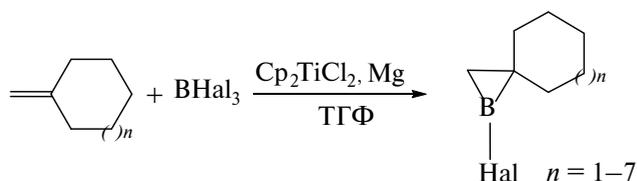


Схема 5. Предполагаемая схема образования спироборакарбоциклов по реакции метиленициклоалканов с BHal_3 под действием Cp_2TiCl_2 .



бопальной области спектра наблюдаются сигналы sp^2 -гибридизованных атомов углерода при δ_C 126.25, 127.80, 133.47, 135.29 м.д. (рис. 3). На основании того, что в DEPTQ-эксперименте сигналы

при δ_C 133.47, 135.29 м.д. не проявляются, мы сделали вывод о том, что они не связаны с протонами и являются четвертичными. Этот же эксперимент DEPTQ позволил обнаружить еще один

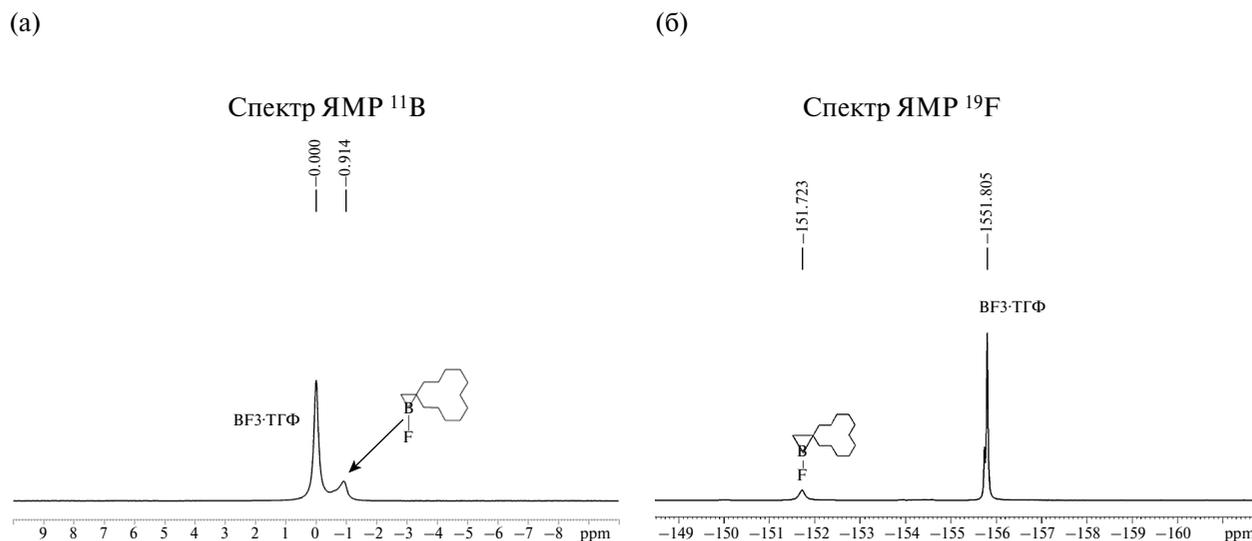


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{11}B (а) и ^{19}F (б) реакционной смеси после взаимодействия метиленициклододекана с $\text{BF}_3\text{-TGФ}$ в присутствии $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$ (CDCl_3 , 298 К)

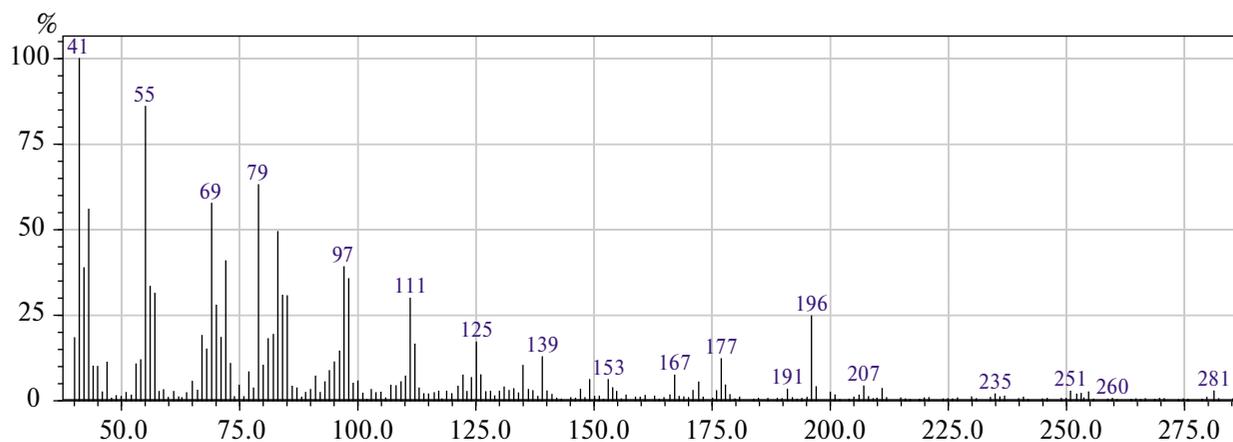
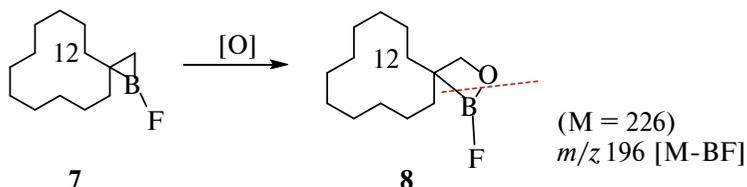


Рис. 2. Масс-спектр борорганического соединения 8

Схема 6. Окисление 1-фторзамещенного бораспирана 7.



набор сигналов при δ_{C} 15.08, 23.05 м.д. В спектре ЯМР ^1H им соответствуют сигналы протонов при δ_{H} 1.62 и 1.68 м.д., проявляющиеся в виде характеристичных синглетов. Одновременно в спектре ЯМР ^1H наблюдали еще один набор сигналов при δ_{H} 5.11 м.д. (t , $=\text{CH}$, J 7.6 Гц) и δ_{H} 5.33 м.д. (t , $=\text{CH}$, J 7.6 Гц). Двойной набор сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C (рис. 3) свидетельствует об образовании 2 изомеров.

Отнесение сигналов для каждого из изомеров было предложено на основе данных двумерных гетероядерных экспериментов ЯМР (HSQC, HMBC, рис. 4), которые позволили однозначно идентифицировать второй продукт реакции как 1-метилциклододец-1-ен. Ключевыми корреляциями в спектре HMBC являются взаимодействия протонов δ_{H} 1.62 (с) и 1.68 м.д. (с) с четвертичными атомами углерода при δ_{C} 133.47, 135.29 м.д. и атомами углерода CH -групп при δ_{C} 127.80, 126.25 м.д., соответственно.

В масс-спектре обоих изомеров обнаружен пик молекулярного иона с m/z 180 (рис. 5), соответствующий 1-метилциклододец-1-ену.

Таким образом, данные одно- (^1H , ^{13}C) и двумерной гомо-(COSY) и гетероядерной (HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР позволили идентифицировать продукты Cr_2TiCl_2 -катализируемого взаимо-

действию метиленициклододекана с $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$ как 1-фтор-1-бораспира[2.11]тетрадекан **7** (35–48%) и (Z/E)-1-метилциклододец-1-ен **9** (~50 %) (схема 7). (Z/E)-1-Метилциклододец-1-ен **9** образуется в результате изомеризации исходного метиленициклододекана в условиях каталитической реакции с $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$ под действием Cr_2TiCl_2 . Аналогичный процесс изомеризации олефинов наблюдали в Cr_2TiCl_2 -катализируемых реакциях α -олефинов с $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$ в условиях реакции циклоборирования [24]. Выход (Z/E)-1-метилциклододец-1-ена **9** рассчитан определен взвешиванием. При интегрировании протонного спектра ЯМР ^1H (рис. 3) получена информация о соотношении продукта циклоборирования **7** и изомеризации (Z/E)-**9**.

Мы предположили, что сигнал δ_{C} 15.08 в спектре ЯМР ^{13}C соответствует метильной группе E -изомера соединения **9**, которая экранируется метиленовой группой при атоме C^3 ($\text{C}^3\text{H}_2-\text{C}^2\text{H}=\text{C}^1$) вследствие стерического сжатия между ними. Сигнал при δ_{C} 23.1 м.д. относится к метильной группе Z -изомера, которая, в свою очередь, подобного экранирования не испытывает.

Для подтверждения нашего предположения проведены квантово-химические расчеты (метод GIAO B3LYP/сс-pVDZ, программа GAUSSIAN 09 D.01 [34]) химических сдвигов ЯМР ^{13}C для обоих

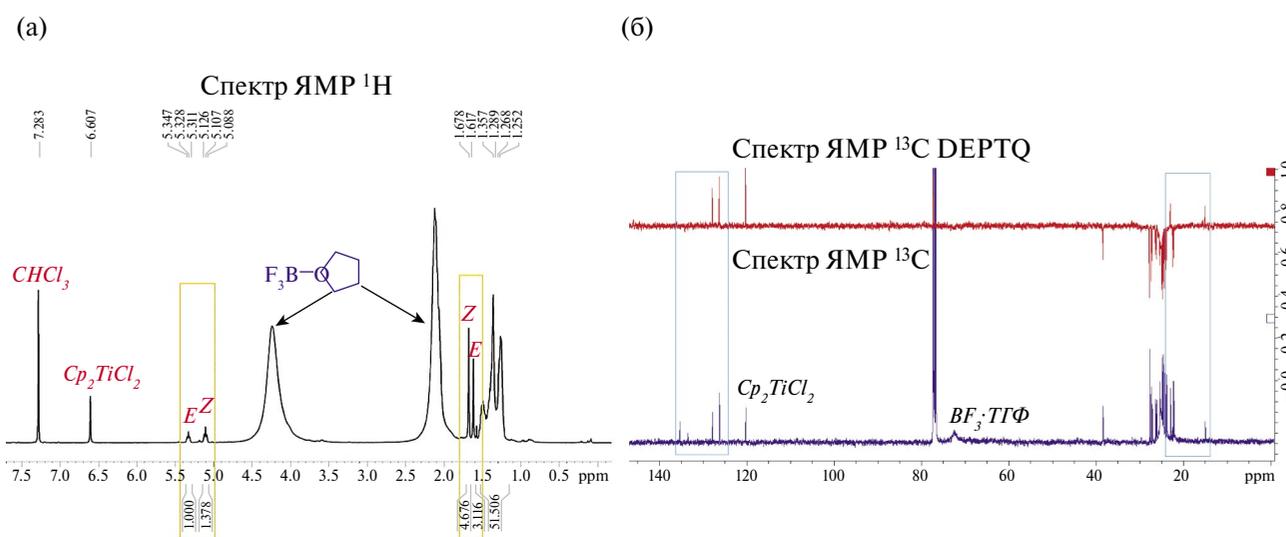


Рис. 3. Спектры ЯМР ^1H (а) и ^{13}C (б) (вместе с ^{13}C DEPTQ) реакционной смеси после взаимодействия метиленициклододекана с $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$ в присутствии $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$ (CDCl_3 , 298 К)

изомеров. Согласно нашим расчетам химический сдвиг ЯМР ^{13}C метильной группы *E*-изомера составляет 15.7 м.д., а метильной группы *Z*-изомера — 24.8 м.д., что согласуется с экспериментальными данными (рис. 6). Полученные нами экспериментальные данные также согласуются с литературными для гомолога с меньшим размером цикла, а именно для *Z/E*-1-метилциклооктена [35, 36].

При использовании в качестве мономеров метиленициклоалканов с меньшим размером цикла (метиленициклооктана и метиленициклогексана) изомерия наблюдается только для 1-метилциклоокт-1-ена (*Z/E*)-**11** (схема 8).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реакции проводили в атмосфере сухого аргона. Использовали коммерческие метиленици-

клогексан, $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$ и Cr_2TiCl_2 . ТГФ абсолютизировали кипячением над металлическим натрием и использовали свежеперегнанным. Одномерные (^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F) и двумерные (COSY, HSQC, HMBC) спектры ЯМР записаны на спектрометре Bruker Avance 400 (Германия) с рабочими частотами 400.13 (^1H), 100.62 (^{13}C), 128.33 МГц (^{11}B), 376.37 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 . Хроматомасс-спектральный анализ продуктов реакции проводили на приборе Shimadzu GCMS QP2010 Ultra (Япония), капиллярная колонка Supelco PTE-5 (60 м × 0.25 мм), газ-носитель — гелий, программируемая температура от 40 до 280 °С со скоростью 8 град/мин, энергия ионизации

Схема 7. Катализируемое Cr_2TiCl_2 взаимодействие метиленициклододекана с $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$.

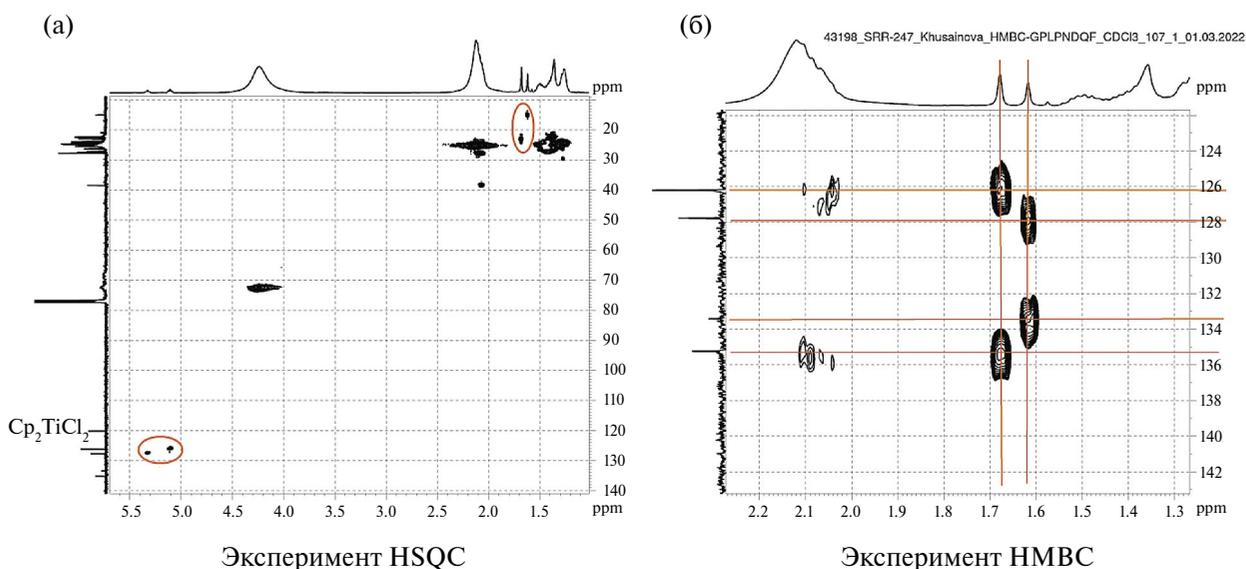
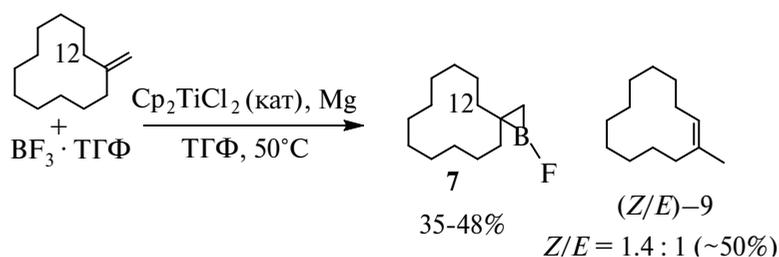


Рис. 4. Эксперименты HSQC (а) и HMBC (фрагмент) (б) реакционной смеси после взаимодействия метиленициклододекана с $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$ в присутствии $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$

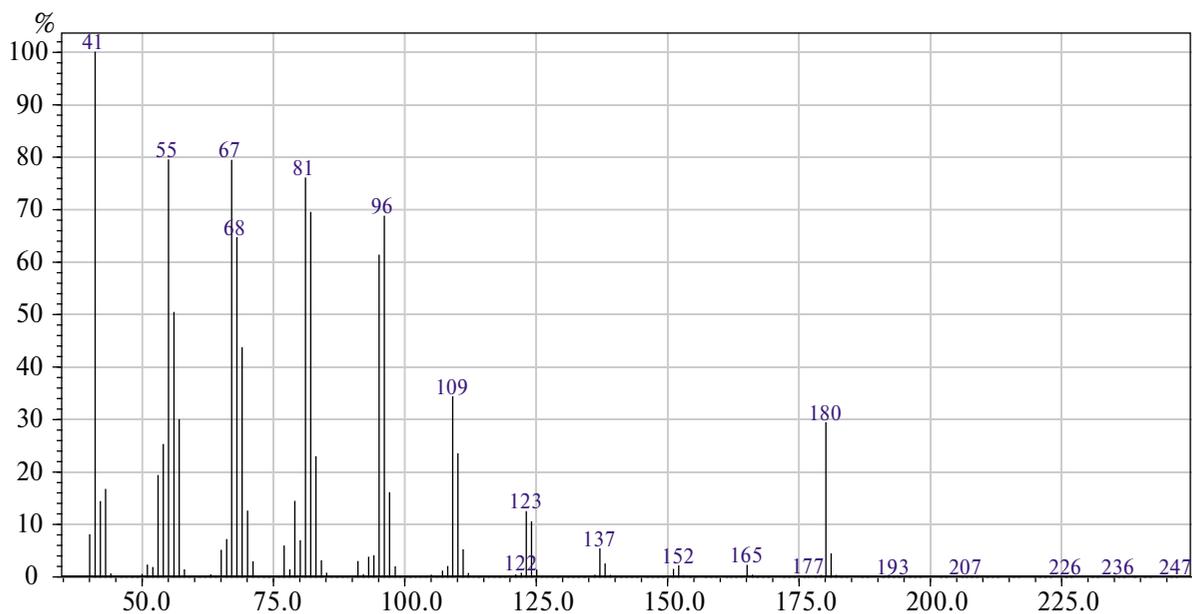


Рис. 5. Масс-спектр 1-метилциклододец-1-ена **9**

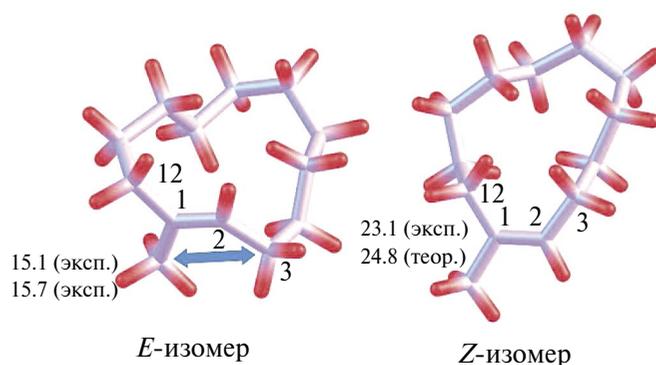
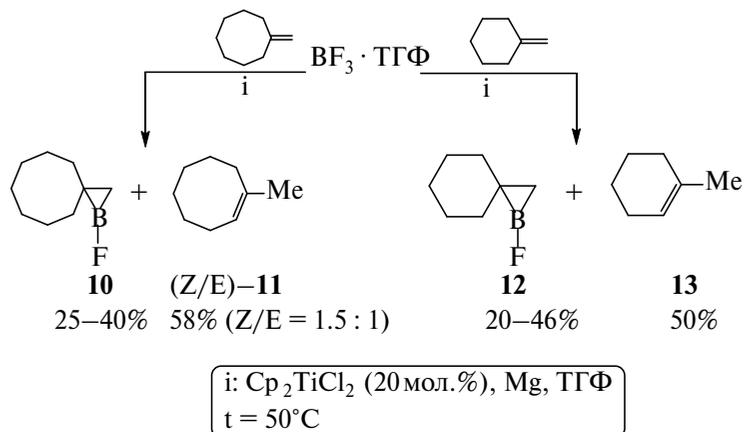


Рис. 6. Структура (*Z/E*)-изомеров 1-метилциклододец-1-ена, оптимизированная методом B3LYP/cc-pVDZ (химические сдвиги ЯМР ^{13}C приведены в м.д.)

Схема 8. Катализируемое Cr_2TiCl_2 взаимодействие метиленициклоалканов с $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$



70 эВ, температура инжектора 260°C, температура ионного источника 200°C).

Метиленциклооктан (метиленциклододекан) синтезирован по реакции циклооктанона (циклододеканона) с реагентом Виттига (метилентрифенилфосфоран CH_2PPh_3), полученным взаимодействием бромид (или йодида) трифенилметилфосфония с BuLi (или $t\text{-BuOK}$) в Et_2O по методикам [37, 38]. Спектральные отнесения полученных метиленциклоалканов соответствовали ранее полученным [39, 40].

Химические сдвиги ЯМР ^{13}C Z/E -изомеров соединения **9** рассчитаны с помощью метода GIAO B3LYP/сс-pVDZ в рамках модели поляризационного континуума PCM (в качестве растворителя был использован хлороформ) с использованием программы GAUSSIAN 09 D.01 [34]. Оптимизация геометрических параметров и расчет матрицы гессиана для Z/E -изомеров соединения **9** выполнены 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 [41].

Реакция метиленциклоалканов с $\text{VF}_3 \cdot \text{TGF}$ в присутствии катализатора Cr_2TiCl_2 . В стеклянный реактор (20 мл) в атмосфере аргона при перемешивании последовательно загружали при 0°C 10 мл TGF , 0.04 г (1.6 ммоль) Mg (порошок), 0.72 г (4 ммоль) метиленциклододекана (или 0.50 г метиленциклооктана, или 0.38 г метиленциклогексана), 0.2 г (0.8 ммоль) Cr_2TiCl_2 , 2.24 г (16 ммоль) $\text{VF}_3 \cdot \text{TGF}$. Смесь перемешивали при 50°C в течение 6–8 ч. Избыток магния отфильтровывали, растворитель выпаривали и продукты реакции анализировали методами ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F . Соединения (Z/E)-**9**, (Z/E)-**11**, **13** очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент — петролейный эфир), взвешивали для определения выходов. При интегрировании протонного спектра ЯМР ^1H получали информацию о выходе соединений **7**, **10**, **12**.

1-Фтор-1-бораспиро[2.11]тетрадекан (7). Выход 35–48 %. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.20–1.55 м (9 CH_2 , циклододекановый фрагмент). Спектр

ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: область ~22–27 (9 CH_2 , циклододекановый фрагмент). Спектр ЯМР ^{11}B , δ , м.д.: –0.91. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: –151.72. [Сигналы атомов углерода и водорода в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H группы $\text{CH}_2\text{-B-C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)$, непосредственно связанных с квадрупольным атомом бора или удаленных от него на 2–3 химические связи, не обнаружены в шкале времени ЯМР[42].

(Z/E)-1-Метилциклододец-1-ен (9). Выход 0.36 г (50 %), бесцветная маслянистая жидкость. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.20–1.50 м (18H, 9 CH_2), 1.62 с (3H, CH_3), 1.68 с (3H, CH_3), 1.78 м (H^A , $\text{CH}_2\text{-C=}$), 1.91 м (H^B , $\text{CH}_2\text{-C=}$), 2.06 м (2H, $\text{CH}_2\text{-C=}$), 5.11 т (=CH, J 7.6 Гц), 5.33 т (=CH, J 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 15.08 (CH_3), 22.29, 22.49, 23.77, 23.05 (CH_3), 24.06, 24.15, 24.66 (4C), 24.86, 24.91, 26.08, 26.34, 27.11, 27.32, 27.71 (2C), 38.38, 38.48, 126.19, 127.76, 133.42, 135.24. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 180 (30) [M] $^+$, 165 (2) [$M - \text{CH}_3$] $^+$. Найдено, %: C 86.43; H 13.25. $\text{C}_{13}\text{H}_{24}$. Вычислено, %: C 86.58; H 13.42.

1-Фтор-1-бораспиро[2.7]декан (10). Выход 25–40 %. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.20–1.72 м (5 CH_2 , циклооктановый фрагмент). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: область ~24–29 (5 CH_2 циклооктана). Спектр ЯМР ^{11}B , δ , м.д.: –0.98. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: –151.56. [В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сигналы группы $\text{CH}_2\text{-B-C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)$ не обнаружены в шкале времени ЯМР].

(Z/E)-1-Метилциклоокт-1-ен (11). Выход 0.29 г (58 %), бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.80–1.57 м (16H), 1.68 с (3H, CH_3), 1.72 с (3H, CH_3), 1.77–2.30 м (8H, 2 $\text{CH}_2\text{-C=}$, 2 $\text{CH}_2\text{-CH=}$), 5.25 т (1H, =CH, J 7.8 Гц), 5.36 м (1H, =CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 18.18 (CH_3), 23.45 (CH_3), 26.17, 26.60 (2C), 27.80, 27.98, 30.08, 30.22, 30, 34, 30.98, 33.48, 36.61, 41.58, 124.00, 127.16, 135.87, 137.01. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 124 (29) [M] $^+$. Найдено, %: C 87.23; H 12.77. C_9H_{16} . Вычислено, %: C 87.02; H 12.98.

1-Фтор-1-бораспиро[2.5]октан (12). Выход 20–46 %. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.10–1.50 м (3 CH_2 , циклогексановый фрагмент). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: область ~25–29 (3 CH_2 циклогексана). Спектр ЯМР ^{11}B , δ , м.д.: –1.01. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: –151.70. [В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сигналы

лы группы $\text{CH}_2\text{-B-C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)$ не обнаружены в шкале времени ЯМР].

1-Метилциклогекс-1-ен (13). Выход 0.19 г (50%), бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.00–1.57 (м, 4H, 2CH_2), 1.60 (с, 3H, CH_3), 1.82–2.02 (м, 4H, $\text{CH}_2\text{-C=}$, $\text{CH}_2\text{-CH=}$), 5.24 (т, 1H, $=\text{CH}$, J 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 22.78, 23.41 (CH_3), 25.59, 26.60, 30.02, 123.18, 134.98. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 96 (32) $[M]^+$, 71 (1) $[M - \text{CH}_3]^+$. Найдено, %: C 87.61; H 12.30. C_7H_{12} . Вычислено, %: C 87.42; H 12.58.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые осуществлено взаимодействие метиленциклоалканов с $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$ под действием катализатора Sr_2TiCl_2 и Mg в TGF. Установлено, что в реакции метиленциклоалканов с $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$ в условиях реакции циклоборирования, наряду с целевыми 1-фторзамещенными спироборакарбоциклами, образуются продукты изомеризации исходного мономера – 1-метилциклоалк-1-ены (в случае метиленциклододекана и метиленциклооктана в виде Z/E изомеров). Существование Z/E -изомеров подтверждено с использованием квантово-химических расчетов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН, Отделение — Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, в рамках выполнения государственного задания (FMRS-2022-0075).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Тулябаева Лилия Инверовна, ORCID ID: 0000-0002-3159-2868

Салахутдинов Рустам Ринатович, ORCID ID: 0000-0003-3631-0708

Тулябаев Артур Радисович, ORCID ID: 0000-0002-6566-4794

Тюмкина Татьяна Викторовна, ORCID ID: 0000-0001-8127-9135

Абдуллин Марат Фаритович, ORCID ID: 0000-0002-9894-213X

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Fortier S., Gomez-Torres A. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 10292–10316. doi: 10.1039/d1cc02772g
- Okamoto S. *Chem. Rec.* **2016**, 16, 857–872. doi: 10.1002/tcr.201500277-
- Sato F., Urabe H., Okamoto S. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2835–2886. doi: 10.1021/cr9902771
- Davis-Gilbert Z.W., Tonks I.A. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 11522–11528. doi 10.1039/c7dt02319g
- Beaumier E.P., Pearce A.J., See X.Y., Tonks I.A. *Nat. Rev. Chem.* **2018**, 3, 16–34. doi 10.1038/s41570-018-0059-x
- Zhang Y., Liao S., Xu Y., Chen S. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 382, 69–76. doi 10.1016/0022-328x(90)85216-1
- Kulinkovich O.G., de Meijere A. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2789–2834. doi 10.1021/cr980046z
- Ozerov O.V., Patrick B.O., Ladipo F.T. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6423–6431. doi 10.1021/ja994543o
- Blanco-Urgoiti J., Añorbe L., Pérez-Serrano L., Domínguez G., Pérez-Castells J. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 32–42. doi 10.1039/b300976a
- Gansäuer A., Hildebrandt S., Michelmann A., Dahmen T., von Laufenberg D., Kube C., Fianu G.D., Flowers R.A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 7003–7006. doi 10.1002/anie
- Pohlki F., Doye S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2305–2308. doi 10.1002/1521-3773(20010618)40:12<2305::aid-anie2305>3.0.co;2-7
- Yamamoto A. *Organotransition Metal Chemistry*. N.-Y. Wiley. **1986**, 372–374
- Isagawa K., Tatsumi K., Kosugi H., Otsuji Yo. *Chem. Lett.* **1977**, 1017–1120. doi 10.1246/cl.1977.1017
- Manßen M., Schafer L. L. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 6947–6994. doi 10.1039/d0cs00229a
- Ji L., Griesbeck S., Marder T.B. *Chem. Sci.* **2017**, 8, 846–863. doi 10.1039/c6sc04245g

16. Тевяшова А.Н., Чудинов М.В. *Усп. химии*. **2021**, *90*, 451–487. [Tevyashova A.N., Chudinov M.V. *Russ. Chem. Rev.* **2021**, *90*, 451–487.] doi 10.1070/RCR4977
17. Lesnikowski Z.J. *Expert Opin. Drug Discov.* **2016**, *11*, 569–578. doi 10.1080/17460441.2016.1174687
18. Silva M.P., Saraiva L., Pinto M., Sousa M.E. *Molecules*. **2020**, *25*, 4323. doi 10.3390/molecules25184323
19. He X., Hartwig J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1696–1702. doi 10.1021/ja9516773
20. Lee H.S., Isagawa K., Toyoda H., Otsuji Y. *Chem. Lett.* **1984**, *13*, 673–676. doi 10.1246/cl.1984.673
21. Motry D.H., Smith M.R.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6615–6616. doi 10.1021/ja00129a035
22. Khusainova L.I., Khafizova L.O., Ryazanov K.S., Tyumkina T.V., Dzhemilev U.M. *J. Organomet. Chem.* **2019**, *898*, 120858. doi 10.1016/j.jorganchem.2019.07.009
23. Хусаинова Л.И., Хафизова Л.О., Тюмкина Т.В., Джемилев У.М. *ЖОрХ*. **2015**, *51*, 1551–1557. [Khusainova L.I., Khafizova L.O., Tyumkina T.V., Dzhemilev U.M. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, *51*, 1517–1523.] doi 10.1134/S1070428015110019
24. Хусаинова Л.И., Хафизова Л.О., Тюмкина Т.В., Джемилев У.М. *ЖОХ*. **2016**, *86*, 1046–1049. [Khusainova L.I., Khafizova L.O., Tyumkina T.V., Dzhemilev U.M. *Russ. J. Gen. Chem.* **2016**, *86*, 1038–1041.] doi 10.1134/S1070363216060335
25. Khusainova L.I., Khafizova L.O., Tyumkina T.V., Ryazanov K.S., Popodko N.R., Dzhemilev U.M. *J. Organomet. Chem.* **2018**, *873*, 73–77. doi 10.1016/j.jorganchem.2018.08.005
26. Khusainova L.I., Khafizova L.O., Tyumkina T.V., Ryazanov K.S., Dzhemilev U.M. *J. Organomet. Chem.* **2017**, *832*, 12–17. doi 10.1016/j.jorganchem.2017.01.009
27. Джемилев У.М., Хусаинова Л.И., Рязанов К.С., Хафизова Л.О. *Изв. АН. Сер. хим.* **2021**, *70*, 1851–1892. [Dzhemilev U.M., Khusainova L.I., Ryazanov K.S., Khafizova L.O., *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2021**, *70*, 1851–1892.] doi 10.1007/s11172-021-3292-2
28. Khusainova L.I., Khafizova L.O., Tyumkina T.V., Salakhutdinov R.R., Dzhemilev U.M. *J. Organomet. Chem.* **2021**, *950*, 121981. doi 10.1016/j.jorganchem.2021.121981
29. Wehrmann R., Klusik H., Berndt A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 369–370. doi 10.1002/anie.198403691
30. Klusik H., Berndt A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 877–878. doi 10.1002/anie.198308771
31. Pues C., Baum G., Massa W., Berndt A., *Z. Naturforsch. B.* **1988**, *43*, 275–279. doi 10.1515/znb-1988-0307
32. Glaser B., Mayer E.P., Nöth H., Rattay W., Wietelmann U. *Z. Naturforsch. B.* **1988**, *43*, 449–456. doi 10.1515/znb-1988-0411
33. Falck J. R., Bondlela M., Venkataraman S. K., Srinivas D. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7148–7150. doi 10.1021/jo015838z
34. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
35. Adam W., Stegmann V.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3600–3607. doi 10.1021/ja017017h
36. Shea K.J., Kim J.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3044–3051. doi 10.1021/ja00034a042
37. Fitjer L., Quabeck U. *Synth. Commun.* **1985**, *15*, 855–864. doi 10.1080/00397918508063883
38. Wittig G., Schoellkopf U. *Org. Synth., Coll.* **1960**, *40*, 66. doi 10.15227/orgsyn.040.0066
39. Barluenga J., Fernandez-Simon J.L., Concellon J.M., Yus M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1988**, *1*, 3339–3343. doi 10.1039/p19880003339
40. Lebel H., Davi M., Díez-González S., Nolan S.P. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 144–149. doi 10.1021/jo061781a
41. 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. *J. Org. Chem.*, **2017**, *82*, 5135–5145. doi 10.1021/acs.joc.7b00321
42. Wrackmeyer B. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1988**, *20*, 61–203. doi 10.1016/s0066-4103(08)60170-2

Cp_2TiCl_2 -Catalyzed Interaction of Methylenecycloalkane with $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$

L. I. Tulyabaeva^{a,*}, R. R. Salakhutdinov^a, A. R. Tulyabaev^a, T. V. Tyumkina^a, and M. F. Abdullin^b

^a *Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences,
prosp. Oktyabrya 141, Ufa, 450075 Russia*

^b *Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences,
prosp. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Russia*

**e-mail: khusainova_ink@mail.ru*

Received July 13, 2022; revised July 23, 2022; accepted July 24, 2022

The Cp_2TiCl_2 -catalyzed interaction of methylenecycloalkanes with $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ in tetrahydrofuran was carried out for the first time with the formation of target 1-fluoro-1-boraspriocarbocycles and also isomerization products of a starting monomer (1-methylcycloalk-1-enes). The structure of reaction products was elucidated using one- (^1H , ^{13}C Dept, ^{11}B , ^{19}F) and two-dimensional (COSY, HSQC, HMBC) NMR spectroscopy, mass spectrometry combined with quantum-chemical calculations of ^{13}C NMR chemical shifts.

Keywords: methylenecycloalkanes, cycloboration, isomerization, spiroboracarbocycles, $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$, Cp_2TiCl_2